



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년01월17일
(11) 등록번호 10-1008192
(24) 등록일자 2011년01월07일

(51) Int. Cl.

B32B 27/20 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2004-7017527
(22) 출원일자(국제출원일자) 2003년04월09일
심사청구일자 2008년03월05일
(85) 번역문제출일자 2004년10월29일
(65) 공개번호 10-2005-0010777
(43) 공개일자 2005년01월28일
(86) 국제출원번호 PCT/US2003/010842
(87) 국제공개번호 WO 2003/093007
국제공개일자 2003년11월13일
(30) 우선권주장
10/135,537 2002년04월30일 미국(US)
10/354,515 2003년01월30일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

GB2300596 A
JP13174809 A
KR1019990063719 A
KR1020000048695 A

전체 청구항 수 : 총 14 항

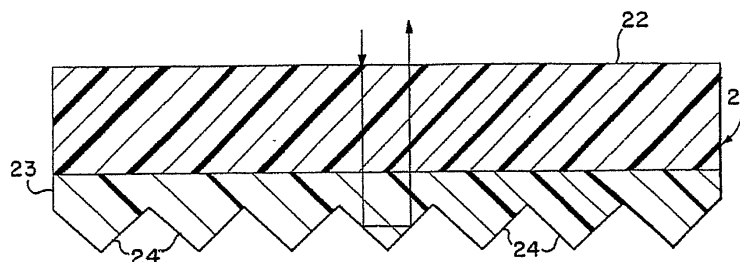
심사관 : 김재철

(54) 다수의 필름층을 포함하는 형광 제품

(57) 요약

형광 특성을 가지며, 안전성 및 안내 표시물과 같은 역반사 제품 제조에 사용하기에 적합한 제품(21)이 제공된다. 제품(21)은 각각의 필름 층이 착색제 염료를 포함하는 2개 이상의 필름 층(22, 23)을 갖는다. 다수의 필름층(21) 시팅은 내후성과 전체적 색 내구성이 우수한 한편, 특정 색에 대한 산업 표준에 의해 결정되는 색도 특성을 제공한다. 제품(21)을 제조하는 방법이 제공된다. 특정 제품에 있어서, 제품은 역반사성을 포함하며 형광 황색 표시판이다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

청구항 46

삭제

청구항 47

삭제

청구항 48

삭제

청구항 49

삭제

청구항 50

삭제

청구항 51

삭제

청구항 52

삭제

청구항 53

삭제

청구항 54

삭제

청구항 55

삭제

청구항 56

삭제

청구항 57

삭제

청구항 58

삭제

청구항 59

삭제

청구항 60

삭제

청구항 61

삭제

청구항 62

삭제

청구항 63

삭제

청구항 64

삭제

청구항 65

삭제

청구항 66

삭제

청구항 67

삭제

청구항 68

삭제

청구항 69

삭제

청구항 70

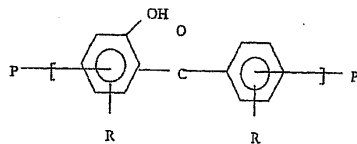
삭제

청구항 71

형광색을 갖는 시트 제품으로서,

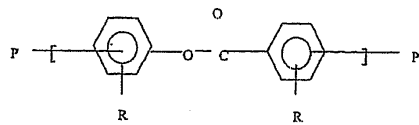
하층 중합체 매트릭스 내에 하나 이상의 제1 형광 염료를 포함하는 하층 착색 형광 필름,

상층 중합체 매트릭스 내에 하나 이상의 제2 형광 염료를 포함하는 상층 착색 형광 필름 및



반복 잔기 (A)(여기서, R은 비간섭 치환체이고, P는 중합체의 나머지 부분이다)를 포함하는 중합체 주쇄를 가지며, 이로 인해 UV광을 흡수할 수 있는 중합체(i)와

광조사 재배열(photo-pries rearrangement)에 의해 분획(A)로 변형될 수 있는 반복 잔기



(B)(여기서, R 및 P는 위에서 정의한 바와 같다)를 포함하는 중합체 주쇄를 가지며, 잔기 B를 포함함으로써 잔기 A를 포함하는 UV광 흡수 중합체로 변형될 수 있는 중합체(ii)로 이루어진 그룹으로부터 선택된, 하나 이상의 중합체 또는 이들의 혼합물을 포함하는 중합체성 수지를 포함하는 최상층 중합체성 필름을 포함하고,

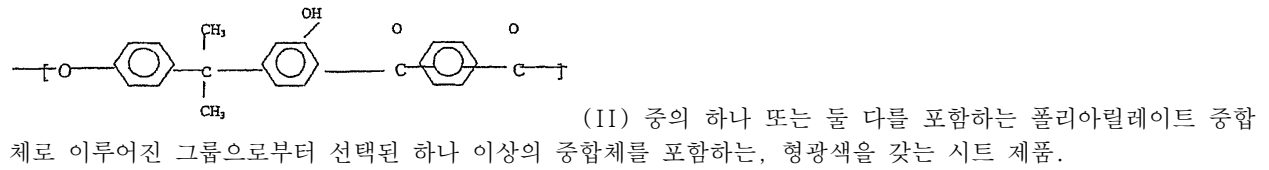
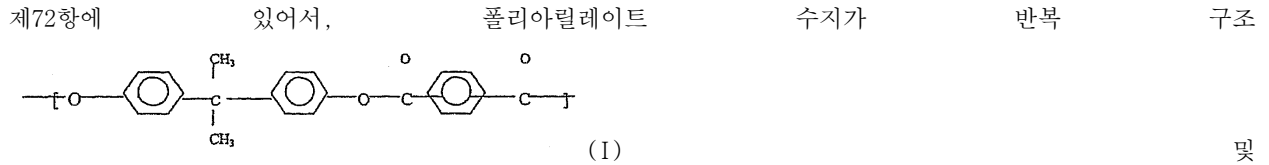
상층 착색 형광 필름은 하층 착색 형광 필름 위에 위치하고, 최상층은 상층 위에 위치하며,

상기 제품은 하층 착색 형광 필름의 색 및 상층 착색 형광 필름의 색 둘 다와 상이한 소정의 형광색을 갖는, 형광색을 갖는 시트 제품.

청구항 72

제71항에 있어서, 최상층이 폴리아릴레이트 수지를 포함하는, 형광색을 갖는 시트 제품.

청구항 73



청구항 74

제71항에 있어서, 최상층이 폴리아릴레이트와 하나 이상의 추가의 중합체와의 블렌드를 포함하는, 형광색을 갖는 시트 제품.

청구항 75

제74항에 있어서, 추가의 중합체가 폴리카보네이트, 폴리(사이클로헥산디메탄올 테레프탈레이트), 폴리(사이클로헥산디메탄올-코-에틸렌 테레프탈레이트) 및 이들의 블렌드로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 형광색을 갖는 시트 제품.

청구항 76

제75항에 있어서, 추가의 중합체가 폴리카보네이트를 포함하는, 형광색을 갖는 시트 제품.

청구항 77

제71항에 있어서, 상층 착색 형광 필름의 형광색 안정성이 하층 착색 필름보다 큰, 형광색을 갖는 시트 제품.

청구항 78

제71항에 있어서, 하층 중합체 매트릭스가 아크릴 수지, 폴리스티렌, 폴리비닐 클로라이드, 폴리에스테르, 폴리아릴레이트, 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체, 폴리우레탄, 및 이들의 배합물 및 이들의 공중합체로 이루어진 그룹으로부터 선택된 중합체 구조를 갖는, 형광색을 갖는 시트 제품.

청구항 79

제71항에 있어서, 상층 중합체 매트릭스가 폴리카보네이트, 아크릴 수지, 폴리아릴레이트 수지, 및 이들의 배합물 및 이들의 공중합체로 이루어진 그룹으로부터 선택된 중합체 구조를 갖는, 형광색을 갖는 시트 제품.

청구항 80

제79항에 있어서, 제품의 소정의 형광색이 형광 황색인, 형광색을 갖는 시트 제품.

청구항 81

제71항에 있어서, 상층 착색 형광 필름이 250 내지 520nm의 파장을 갖는 광을 실질적으로 차단하는, 형광색을 갖는 시트 제품.

청구항 82

제71항에 있어서, 하층 하부에 형성된 역반사 부재를 포함하는, 형광색을 갖는 시트 제품.

청구항 83

제71항에 있어서, 상층의 형광 염료가 벤조크산텐 염료, 벤조티아진 염료 또는 이들의 배합물인, 형광색을 갖는 시트 제품.

청구항 84

제71항에 있어서, 하층 필름의 형광 염료가 하나 이상의 퍼틸렌 이미드 염료인, 형광색을 갖는 시트 제품.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 일반적으로 형광 착색제를 갖는 중합체에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 형광 특성을 갖고, 함께 중요한 특성을 제공하는 다수의 필름층으로 구성된 제품에 관한 것이다. 이러한 특성은 탁월한 내후성 및/또는 전체적 색 내구성을 나타내는 목적하는 명도 및 색도를 제공한다.

배경 기술

[0002] 형광 염료를 중합체성 매트릭스에 혼입시킨 제품은 표시물, 차량 표시물, 도로 표시물 및 높은 가시성을 요하는 기타 제품을 포함하는 다양한 용도에 대해 당해 기술분야에 널리 공지되어 있으며, 안전성, 정보 전달, 가시성, 시각 신호 및 신속한 간과를 포함하는 다수의 이유로 유리하다. 형광 물질의 매우 밝은 외관은, 특히 새벽과 해질 무렵에 이러한 개선된 가시성을 제공한다. 몇몇 적용에서는, 특정 색 표준 및/또는 특정 내구성 표준을 충족시키고 유지하는 것이 중요하다.

[0003] 형광 착색제를 함유하는 이들 중합체 시스템은 종종 형광 특성을 나타내는 시팅(sheeting) 형태로 구성된다. 형광 착색제가 로딩된 이러한 유형의 필름에 특히 적합한 제품은 신호가 제품의 주요 기능인 용도와 연관된다. 통상적으로, 이는 형광 작용을 나타내는 것으로 인해 유리할 수 있는 표시물의 형태를 취한다. 교통 안전 및 정보 표시판은 표시판의 가시성을 개선시키는 형광 착색제를 포함하는 필름을 혼입시킨 것으로 공지되어 왔다. 특정 유형의 표시물은 장기간 내구성일 필요가 있는데, 이는 가장 형광성인 착색제는 자외선 안정성이 불량하기 때문에 큰 장애가 된다. 이들 제품 중의 몇몇은 역반사 특성을 포함한다.

[0004] 수 년 동안, 역반사 제품 분야 내에서의 기술이 발전하였다. 일반적으로 말하자면, 교통 산업 분야에서는 세 가지 주요 유형의 역반사 시팅, 즉, 폐쇄 렌즈 시팅(enclosed lens sheeting), 봉입 렌즈 시팅(encapsulated lens sheeting) 및 분광 시팅(prismatic sheeting)이 존재한다. 팜퀴스트(Palmquist)의 미국 특허 제 2,407,680호에는 이른바 폐쇄 렌즈 역반사 시팅 제품이 예시되어 있다. 이러한 유형의 장치는 엔지니어링 등급, 효용 등급 또는 슈퍼엔지니어링 등급 제품으로도 공지되어 있으며, 이는 백색 시팅에 대하여 -4° 입사각 및 0.2° 관측각에서 통상적인 역반사 계수가 특정 제품에 따라 50 내지 $160\text{cd}/\text{lx}/\text{m}^2$ 이다.

[0005] 맥킨지(McKenzie)의 미국 특허 제3,190,178호에는 이른바 봉입 렌즈 역반사 제품이 일반적으로 예시되어 있다. 이는 종종 고강도 제품이라고 하는, 중합체로 봉입시킨 비드(bead)로 이루어진 시팅을 포함한다. 백색 시팅의 경우, 이의 통상적인 역반사 계수는 약 $300\text{cd}/\text{lx}/\text{m}^2$ 이다.

[0006] 역반사 시팅의 일반적 제3 범주는 특정 제품 구조물 및 입방체 코너 부재(cube corner element)의 형태에 따라 예외적인 역반사, 통상적으로 약 400 내지 약 $1600\text{cd}/\text{lx}/\text{m}^2$ 를 제공하는 미세분광 광학 부재를 포함시킨 것이다. 입방체 코너 역반사 시팅은 로우랜드(Rowland)의 미국 특허 제3,684,348호, 후프먼(Hoopman)미국 특허 제 4,588,258호, 번즈(Burns)의 미국 특허 제5,605,761호 및 화이트(White)의 미국 특허 제6,110,566호에 기재되어 있다. 로우랜드의 미국 특허 제3,810,804호 및 프리콘(Pricone)의 미국 특허 제4,601,861호 및 미국 특허 제4,486,363호 등의 문헌에는 이러한 유형의 제품의 제조방법이 설명되어 있다. 당해 기술이 열가소성 물질을 분광 시팅으로 엠보싱하는 역반사 시팅을 포함함이 주목된다. 본 발명은 역반사 구조물의 이러한 주요 유형을 갖는 제품에서 용도를 밝힌다.

[0007] 또한, 당해 기술분야에는 형광 착색제를 혼입시키는 역반사 시팅의 UV광 내구성을 어떻게 개선시키는지에 대해 교시되어 있다. 기타의 당해 기술분야 중의 몇몇에서는 형광 층 위에 또는 형광 층 전방에 자외선(UV) 차단층을 사용하는 방법이 교시되어 있다. 이러한 기술은 코시지(Koshiji)의 일본 공개특허공보 제2-16042호(일본 특허원 제63-165914호), 필립스(Phillips)의 PCT 공보 제WO 99/48961호 및 제WO 00/47407호, 및 파벨카(Pavelka)의 미국 특허 제5,387,458호를 포함한다. 일본 특허공보에는 UV 첨가제가 형광 시팅을 보호하는데 유용하다고 기재되어 있다. PCT 공보는 425nm 이하를 차단하는 UV 첨가제를 포함하는 UV광 차단층을 갖는 형광 폴리비닐 클로라이드(PVC) 필름에 관한 것이다. 상기 미국 특허 제5,387,458호는 선택된 형광 염료를 함유하는 선택된 중합체로 이루어진 필름에 대한 UV 차단층이 포함된다.

[0008] 당해 기술분야에서는 장애된 아민 광 안정제 유형(HALS 유형)의 안정제를 사용하여 형광색의 내구성을 개선시키

는 다른 방법들이 인지되어 있다. 이러한 분야의 기술로는 번즈의 미국 특허 제5,605,761호 및 화이트의 미국 특허 제6,110,566호가 포함된다. 전자의 특허문헌에는 폴리카보네이트 매트릭스 중의 특정 형광 염료와 HALS와의 배합물이 제안되어 있다. 후자의 특허문헌에는 무용매 PVC 수지 내의 저분자량 HALS 및 티오크산틴 염료가 제안되어 있다.

[0009] 이들 특허, 기타 기술 및 특허공보, 및 본 명세서에 확인된 기타 문헌은 본원에 참고로 인용된다.

[0010] 특정한 범위 내에서, 이러한 유형의 기술분야에서는 역반사 표지 형광이 대부분의 조명 조건하에 개선된 가시성을 제공한다는 것이 인지되어 있다. 형광 물질의 특징적인 밝은 색 및/또는 형광 특성은 사람의 눈을 형광 표시물 또는 기타의 제품으로 끌어당긴다. 예를 들면, 형광 착색제로 착색된 옥외 표시물은 시각적 대비를 개선시켜 물질을 비형광색보다 뚜렷하게 한다. 이러한 표시물을 옥외용으로 의도하는 경우, 두 가지 주요 장애에 직면한다. 하나는 옥외 상태하의 내구성이고, 다른 하나는 특정 색의 유효성이다.

[0011] 불행하게도, 대부분의 형광 착색제는 불량한 UV광 안정성을 갖는다. 일광 또는 UV광의 기타 공급원에 노출되는 경우, 형광 착색제는 매우 빨리 퇴색될 수 있다. 이는 특히 형광색의 신속한 퇴색이 표지판의 수명을 극적으로 단축시킬 수 있기 때문에, 교통 및 도로 표지물에 문제를 일으킨다. 몇몇 형광 착색제가 다른 제품보다 우수한 UV광 안정성을 가질지라도, 형광 역반사 필름을 만들기 위해 중합체성 매트릭스 층에 단독으로 사용되는 경우, 심지어 시판중인 가장 우수한 형광 착색제라도 교통 표지물의 연장된 옥외 내구성 필요조건에 적합하지 않다. 이러한 필름의 내구성을 연장시키기 위해, 형광 착색제를 보호하기 위한 추가의 단계를 봐야 한다.

[0012] 옥외 내구성을 개선시키는데 대한 일반적인 관행은 형광 중합체성 매트릭스 기층을 보호하려는 시도로 위에서 주목된 기술에 의하여 교시된 바와 같은, UV 차단층을 사용하는 것이다. 전통적으로, 이러한 UV광 차단층은 UV광 흡수 화합물을 투명 중합체성 매트릭스에 용해시켜 제조한다. 당해 기술분야에는 형광색 층 전방에 부착된 UV광 차단층으로 이루어진 형광 제품이 공개되어 있다. UV 차단층은 한정된 범위의 UV광을 흡수시키는 것이다. UV광의 파장 범위는 290 내지 380nm이다. 특정 기술에는 또한 약 400nm 이하 또는 410nm 이하와 같이 얼마간 가시광 영역으로 이동시키는 방법이 또한 제안되어 있다. 종종, 이와 같은 방법은 차단층의 UV 흡수제와 하부 착색층 내의 형광 염료 사이의 잠재적 인력을 고려하고/하거나 대처하는 데 실패한다.

[0013] UV 차단은 옥외 내구성 문제에 대처하기 위한 것인 반면, 몇 가지 어려움이 발생할 수 있다. 한 가지 우려는 이러한 차단층의 UV광 흡수 화합물이 시간 경과에 따라 침출될 수 있거나 하부 형광층으로 확산 또는 이동할 수 있다는 점이다. 이러한 확산은 특정한 예에서 형광 착색제의 탈색을 실질적으로 가속화시킬 수 있다.

[0014] 번즈의 미국 특허 제5,605,761호 및 화이트의 미국 특허 제6,110,566호 등의 기술에는 개별적인 UV 차단층을 반드시 혼입시키지 않아도 되는 이들 특허의 형광 시팅 제품이 제안되어 있다. 통상적으로, 이들 특허문헌에는 동일한 필름에서 종종 HALS 물질과 함께 혼합하는, 중합체 및 형광 염료의 특정한 배합물이 교시되어 있다. 특히, 전자의 특허문헌에는 폴리카보네이트 매트릭스 내에 형광 염료와 HALS를 포함하는 형광 제품이 기재되어 있다. 후자의 특허문헌에는 무용매 PVC 매트릭스 중의 HALS 물질과 형광 티오크산틴 염료의 배합물이 PVC 시스템 중의 형광색의 광 안정성을 개선시키는 교시되어 있다.

[0015] 또한, 특정 중합체성 매트릭스가 생성된 제품의 UV광 내구성과 관련하여 형광 염료용 호스트로서 보다 적합하다고 공지되어 있다. 그러나, 아크릴 중합체, 예를 들면, 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)는, 옥외 광 내구성이 필요한 형광색을 위한 적합한 중합체성 매트릭스라고 당해 기술분야에 공지되어 있지 않다. 예를 들면, 파벨카의 미국 특허 제5,387,458호에는 다양한 중합체성 매트릭스에 분산된 형광 염료를 포함하는 형광 제품이 기재되어 있다. 당해 문헌에는 PMMA 중의 형광 염료의 형광 내구성이 UV 차단 상층의 존재하에서도 불량하다고 교시되어 있다. 번즈의 미국 특허 제5,605,761호에는 폴리카보네이트와 PMMA 중의 특정 형광 염료와 HALS 화합물을 포함하는 형광 제품이 기재되어 있다. 당해 특허문헌에는 HALS 화합물을 폴리카보네이트 매트릭스로 혼입시키면 수득한 제품의 형광 내구성이 현저히 증가하지만, PMMA와 동일한 영향을 미치지 않는다고 교시되어 있다. 이들 과 같은 기술 참고문헌은, 이러한 아크릴계 제품이 옥외 풍화작용에 장기 노출시키는 경우 우수한 형광 내구성을 나타내지 않기 때문에, 형광 염료에 대한 적합한 중합체 매트릭스가 아니라는 결론을 내리고 있다.

[0016] 아크릴이 형광색용 호스트로서 적합하지 않다는 결론은, 아크릴 중합체가 폴리카보네이트와 같은 중합체에 대해 이점을 갖기 때문에 유감이다. 폴리카보네이트와 같은 기타 중합체와 비교하면, 비교적 낮은 유리 전이 온도로 인해 이러한 아크릴은 고가이며 제조하기에 더 용이하며, 통상적으로 우수한 UV광 안정성을 나타낸다. 예를 들면, 수년 동안 옥외에 노출시킨 후에, 폴리카보네이트는 백아화(白亞化; chalking) 및 크랙킹을 나타낼 수 있으며, 흐린 외관 및/또는 황색 외관을 나타낼 수 있다. 그러나, 아크릴은 이러한 결점이 전개되기 전에 상당한

장시간 동안 이러한 옥외 풍화작용을 견딜 수 있다. 그러나, 사용하는 아크릴 중합체에 대한 근본적으로 불리한 점은 아크릴이 기타 중합체(예: 폴리카보네이트)보다 더 취성인 경향이 있다는 점이다.

[0017] 최신 기술에서, 형광 아크릴 제품은 몇몇 가망성을 갖는 것으로 나타나지만, 자외선 및 가시광선에 대한 색 안정성 및/또는 형광 안정성과 관련된 쟁점은 상당한 정도의 문제를 나타낸다. 이상적으로, 해결책을 찾을 수 있는 경우, 아크릴 중합체를 사용하는 공정 및 이의 사용시의 비용 절감 이점을 실현할 수 있다. 또한, 아크릴 물질이 기타 중합체보다 자연적으로 더 잘 견디기 때문에, 추가의 UV광 보호 캡의 불필요로 인해 이러한 해결책은 잠재적으로 더욱 더 중요하고 가치가 있다.

[0018] 이제, 색 표준, 요건 또는 필요에 순응하는 제품을 제공하는 문제로 주제를 돌리면, 색을 고려하는 것은 형광 제품, 특히 매우 내구성이 있어야 하는 제품 공급자에게는 만만치 않은 도전이 된다. 이는 정부의 색 규정 또는 기타 산업 표준에 대처하는 경우이다.

[0019] 이와 관련하여, 본 명세서에서는 사용 가능한 형광 염료의 주어진 로딩이 목적하는 형광색을 성취하지 않는 경우와 같은 통상적인 예에서 목적하는 형광색을 수득하기 위한 세 가지 기본적인 방법이 존재함을 제안한다. 한 가지 방법은 착색제의 로딩량을 조절하는 것이다. 생성된 제품의 색이 실질적으로 변화지 않을 것이기 때문에, 종종 이러한 해결책은 단순히 적합하지 않다.

[0020] 제2 방법은 다수의 형광 염료를 함께 블렌딩시키는 것이다. 이러한 방법은 염료 자체들 사이에서, 그리고 염료들과 당해 염료들이 로딩될 수 있는 중합체 매트릭스 중 하나 또는 둘 다의 사이에서 심각한 혼화성 문제를 발생시킬 수 있다. 상이한 염료들과 상이한 중합체들은 이들의 상이한 화학 구조들 사이의 또는 화학 구조들에서의 차이로 인하여 상이한 혼화성을 갖는다. 따라서, 특정 형광 착색제의 UV광 내구성은 상이한 중합체 매트릭스들에서 상이할 것이다. 목적하는 형광색이 다수의 형광 염료를 함께 하나의 중합체성 매트릭스 내로 블렌딩 시킴으로써 수득된다고 하더라도, 형광 염료들 중의 하나가 중합체성 매트릭스 속의 기타 형광 염료들보다 보다 빨리 퇴색하는 경우, 목적하는 광 내구성을 성취할 수 없을 것이다. 유사하게는, 하나의 형광 염료는 중합체 매트릭스 속의 다른 염료와 불리한 상호작용을 가질 수 있다. 단일종의 형광 염료를 단독으로 사용하는 경우 UV광 안정성이 특정 중합체성 매트릭스 속에서 성취될 수 있을지라도, 이러한 동종의 염료들이 동일한 중합체성 매트릭스 속에서 함께 블렌딩되는 경우, 염료들 사이의 혼화성 문제는 생성된 제품이 불량한 UV광 안정성을 갖도록 할 수도 있다.

[0021] 번즈의 미국 특허 제5,672,643호, 제5,674,622호, 제5,754,337호 및 제5,920,429호 등의 기술에는 오렌지색 또는 적색 퍼틸렌 이미드 염료를 황녹색 형광 염료와 블렌딩시킴으로써 형광 황색 제품의 제조방법이 제안되었음을 주목할 것이다. 그러나, 이러한 제품의 생성된 내구성은 논의되어 있지 않다.

[0022] 가능한 제3 방법은 비형광 염료와 형광 염료와의 블렌드를 함유하는 중합체 매트릭스에 대한 것이다. 동일한 중합체 매트릭스 속의 다수의 형광 염료에 대한 위에서 주목된 쟁점은 당해 방법에서도 역시 제기된다. 당해 쟁점은 형광 염료와 비형광 염료 사이의 통상적인 보다 큰 화학적 차이로 인하여 보다 더 어려울 수 있을 것이다. 또한, 비형광 염료가 형광 염료의 형광 특성을 방해할 수 있는 가능성이 존재하며, 이러한 가능성은 시팅의 광도를 크게 감소시킬 수 있다. 비형광 염료는 형광 염료의 전체적인 형광성을 억제시킬 수 있다.

[0023] 따라서, 현 기술 상태에서는 이러한 색 문제에 대한 해결책도 필요로 한다. 통상적으로, 이러한 형광 제품의 공급자는 형광 제품의 최종 사용자에게 색 표준을 지시하여 이러한 색 문제를 해결할 자격이 없다. 대신, 최종 사용자가 통상적으로 이러한 제품의 제조자에게 색을 지시함으로써 염료 공급자가 염료 색 재현성을 제한하게 된다. 예를 들면, 형광 고속도로 도로 표지판의 최종 사용자가 될 국가 행정기관이 흔히 이러한 표지판에 대한 색 및/또는 내구성 표준을 규정할 것이다.

[0024] 동일한 제품에서 광 내구성과 색 규정에 대한 준수라는 두 가지 기본적 문제를 처리하려고 시도하는 것은 이들 문제의 곤란성을 증가시키는 것으로 인식될 것이다. 그러나, 이들 문제에 대한 실행 가능한 해결책은, 동일한 제품이 두가지 유형의 문제를 성공적으로 처리할 때 그만큼 더 가치가 있다.

[0025] 발명의 요약

[0026] 본 발명에 따라, 장기 옥외 노출 후에 형광색 광 안정성과 백아화 및 크랙킹에 대한 내성이 개선됨과 동시에 목적하는 색 요구를 실현하기 위해 교묘하게 처리할 수 있는 형광색을 성취하는 제품이 제공된다. 본 발명은 다층 방법을 사용한다. 2층 이상의 예를 들면, 필름들을 하나의 필름의 상부에 다른 하나의 필름이 존재하는 형태로 제공한다. 각각은 염료 또는 안료를 포함한다. 다수의 제품에서, 다수의 층 각각은 형광 염료를 함유할 것이다. 층들 중의 하나는 우수한 형광색 안정성을 나타낸다. 바람직하게는, 이러한 우수한 형광색 안정성 층

은 또 다른 층 위에 위치하는 층이다. 환경을 고려하는 경우, 결합된 염색된 층들에 의해 발현되는 색을 특정 표준에 의해 지시된 목적하는 색을 충족시키기 위해 필요한 색 파라미터들을 제공한다.

- [0027] 본 발명의 일반적인 목적은 색 안정성이고 목적하는 색을 성취하는 생성물 또는 제품 뿐만 아니라, 이러한 생성물 또는 제품의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0028] 본 발명의 하나의 국면은 목적하는 색 값을 성취하는 한편, 다양한 기상 상태하에서를 포함하여 외부 또는 옥외 용도에 매우 적합한 내구성 특성을 나타내는 개선된 형광색 제품을 제공하는 것이다.
- [0029] 본 발명의 또 다른 국면은 교통 안전 및 안내 표시물에 사용하기에 적합한 개선된 형광 착색된 역반사 시팅을 제공하는 것이다.
- [0030] 본 발명의 또 다른 국면은 교통 경고 표지판, 예를 들면, 경고용 갈지자 무늬(warning chevron), 철도 건널목 표지판 등의 유형의 표지판용 광안정성 형광 황색 역반사 시팅을 제공할 수 있도록 하여 이들 표지판에 요구되는 색을 제공하는 것이다.
- [0031] 본 발명의 또 다른 국면은 옥외 사용시 표시물이 접하는 조건과 같은 혹독한 환경 조건하에 장시간 동안 사용하기에 충분히 광안정성이면서 강한 형광 시스템에 아크릴 중합체 매트릭스와 같은 내후성 중합체를 이용하기 위한 방법을 제공하는 것이다.
- [0032] 본 발명의 또 다른 국면은 광 내구성이 있고 적합한 색을 발현하는 제품을 생성시킴에 있어서, 단일 층으로서는 적합하지 않지만 다수의 층들이 함께 모이면 적합하게 되는, 다수 층으로 이루어진 제품을 제공하는 것이다.
- [0033] 본 발명의 또 다른 국면은 역반사 시팅을 위한 형광색을 나타내는 적층된 필름 시트를 제공하는 것이며, 적층된 필름 시트는 적층되어 합해진 경우 적합한 내구성 및 색을 갖지만, 필름 시트가 개별적으로 사용되는 경우에는 그렇지 않다.
- [0034] 본 발명의 또 다른 국면은 역반사 시팅을 위한 형광 황색을 제공하는 적층된 필름 시트를 제공하는 것이며, 적층된 필름 시트는 적층되어 합해진 경우 적합한 내구성 및 색을 갖지만, 필름 시트를 개별적으로 사용되는 경우에는 그렇지 않다.
- [0035] 본 발명의 또 다른 국면은 단일 층 필름을 선택하여서는 성취되지 않는, 결합된 필름 시트들의 개선된 형광성 및 색 안정성이다.
- [0036] 본 발명의 또 다른 국면은 염료들을 블렌딩시키지 않고도 재현 가능한 형광색의 범위를 확장시키는 능력이다.
- [0037] 본 발명의 또 다른 국면은 제품의 제조 동안 생산성을 개선시키기 위해 형광 아크릴 층을 생성물 구조물 내로 혼입시키는 것이다.
- [0038] 본 발명의 기타 국면, 목적 및 이점은 본 발명의 바람직한 양태에 따르는 다음 설명, 첨부된 도면에 나타난 관련 정보로부터 이해될 것이다.

발명의 상세한 설명

- [0058] 본 발명은 우수한 광 안정성 및 목적하는 형광색 파라미터를 제공하는 다수의 필름층을 갖는 형광 시팅에 관한 것이다. 본 발명의 다양한 양태가 도면에 예시되어 있다. 각각의 예에서, 형광 염료를 갖는 상층 중합체를 당해 상층과 결합하여 장기 옥외 노출 후에 목적하는 색 및 보다 우수한 형광색 안정성을 제공하는 색 특성을 갖는 중합체 매트릭스의 하층과 결합시킨다.
- [0059] 도 1은 일반적으로 (21)로 나타낸, 다수의 필름층 시팅을 나타낸다. 이러한 시팅 물질은 역반사 형태로 포함된다. 상층(22) 및 하층(23)이 나타나 있다. 각각의 층은 염료, 바람직하게는 형광 염료를 포함한다. 이러한 양태에서, 염색된 하층(23) 자체는 역반사 부재를 갖는다.
- [0060] 다른 양태에서는 여기에 나타난 바와 같은 역반사 부재가 염색되지 않거나 투명할 수 있다. 예를 들면, 도 1A에서는, 엠보싱 또는 코너 입방체 형상에 적합한 투명한 중합체로 제조된 역반사층(23a)이 제공된다. 이러한 배열로, 염색된 중합체로 이루어진 다층은 개별적인 상층(22a)과 하층(22b)이며, 이들 중 어느 층도 반사성 부재를 전혀 갖지 않는다.
- [0061] 하층(23) 또는 층(23a)은 이러한 층의 뒷면에 다수의 미세분광 역반사 부재가 위치하고 있다. 이러한 역반사

부재는 당해 기술분야에 공지되어 있으며, 후프먼의 미국 특허 제4,588,258호 및 애플던(Appledorn)의 미국 특허 제4,775,219호와 같은 문헌에 기재되어 있다. 이러한 분광 구조물은, 예를 들면, 로우랜드의 미국 특허 제3,810,804호 및 프리콘의 미국 특허 제4,486,363호 및 제4,601,861호에 따라 제조할 수 있다. 어떠한 적합한 공정 및 장치라도 하층(23) 또는 층(23a) 위에 미세분광 역반사 부재(24)를 형성하거나, 하층(23) 또는 층(23a)을 제공하는데 사용할 수 있다.

[0062] 미세분광 부재(24)에 의해 제공되는 역반사 특성은 도 1 및 도 1A에 나타난 화살표로 표시한 광 패턴에 의해 예시된다. 간단히 설명하기 위하여, 이러한 3차원 반사를 2차원으로 설명한다. 이러한 단순화된 광 패턴은 제품에 의해 2회 반사되어 평행 반사 빔을 제공하는 입사 빔을 나타낸다.

[0063] 도 2는 유사한 역반사 다수의 필름층을 나타낸다. 이러한 양태는 최상층 또는 커버층(25)을 추가한다. 이는, 중합체 그 자체의 백화화, 헤이징, 크랙킹 또는 황변과 같은 중합체 상층의 악화를 방지하기 위해 개선된 UV 차단을 요하는 경우 추가된다. 또한, 적합한 최상층 또는 커버층(25)은 형광 착색제의 내구성 뿐만 아니라, 굽힘 내성과 낙서로부터의 보호도 개선시킬 수 있다. 이러한 최상층 또는 커버층은 이슬 방지 및/또는 인쇄 용이성과 같은, 표시판 등의 전방 표면에 바람직한 기타 특성을 갖도록 선택될 수 있다.

[0064] 통상적으로, 층들은 통상적인 장치로, 예를 들면, 열 및/또는 압력을 가하여 함께 적층시킨다. 본 발명에 따르는 다수의 필름층 시팅의 특정한 요건 또는 소망에 따라, 임의의 연결층(tie layer)을 층들 사이에 제공할 수 있다. 적층 접착제를 특정 구조물 또는 최종 용도의 필요물에 필요하다고 여겨지는 범위로 포함시킬 수 있다. 어떠한 이러한 결합층 또는 층들이라도 포함시키는 경우, 반드시 본 발명에 따르는 다층 형광 제품이 목적하는 특성으로부터 현저히 멀어지지 않도록 선택되어야 한다.

[0065] 하나 이상의 층들의 표면에는 미국 특허 제5,213,872호 및 제5,310,436호에 기재된 바와 같이, 가공된 박층(laminar) 또는 다층 구조물의 내부 표면 위에 목적하는 표시가 되어 있도록 목적하는 표시를 인쇄할 수 있다. 이러한 방침에 따르는 다른 변동 사항들은 역반사 시팅 기술분야 또는 본 발명에 따르는 제품에 관심을 지닌 다른 대체적 구조 배열 기술분야의 숙련가에게 명백할 것이다.

[0066] 이러한 다른 구조적 배열 한가지가 도 3에 예시되어 있다. 도 3은 본 발명을 어떻게 폐쇄 렌즈 역반사 시팅 제품으로 포함시킬 수 있는지 설명한다. 폐쇄 렌즈 역반사 시팅은 당해 기술분야에 익히 공지되어 있으며, 팜퀴스트의 미국 특허 제2,407,680호에 이와 관련된 초기의 교시가 나타나 있다. 이러한 기술은 평평한 투명 커버 필름을 포함하는 시팅 구조물에 매봉되어 있는 유리 미소구 등의 렌즈들을 포함시킬 수 있다. 도 3의 양태에서, 유리 미소구(26)는 하층(23)에 매봉되어 있다. 거울 반사층(27)이 공지된 기술에 따라 제공되며, 예를 들면, 이는 진공 부착된 알루미늄일 수 있다. 이러한 폐쇄 렌즈 구조의 역반사 특성은 상층(22), 하층(23)을 통과하여 미소구로, 미소구를 통과하여 매질(28)로, 매질을 통과하여 다시 되돌아오는 것으로 나타난 2차원적으로 단순화시킨 화살표로 표시한 광 빔 경로에 의해 설명된다.

[0067] 또한, 이러한 상층(22) 및 하층(23)을 함께 적층시키고 투명한 접착층(나타내지 않음)으로 비드(26)와 하층을 결합시키는 것도 가능하다. 이러한 예에서, 비드는 도 3에서 하층(23)에 비드의 상부를 매봉시킨 만큼 접착제에 매봉된다.

[0068] 도 4는 본 발명을 어떻게 봉입 렌즈 역반사 제품으로 포함시킬 수 있는지 설명한다. 봉입 렌즈 시팅 역반사 특성 및 구조는 당해 기술분야에 익히 공지되어 있다. 유리 미소구와 같은 1층 렌즈는 결합제 층에 부분적으로 매봉되어 있고, 필름은 렌즈가 밀폐된 밀봉 셀 내에 봉입되도록 결합제에 밀봉된다. 예시된 양태에서, 유리 미소구(31)는 결합제 층(32)에 매봉된다. 하층(23)은 렌즈를 폐쇄 밀봉하는 결합제 층에 밀봉된다. 예시된 렌즈(31)는 그 자체로 반사 표면(33)을 가져서 도 4에 예시된 화살표로 표시한 광 경로에 의해 나타난 패턴에 따르는 반사를 제공한다.

[0069] 본 발명에 따르는 형광 제품은 다중 중합체 매트릭스를 포함한다. 형광 염료는 상층 및 하층 중의 하나 또는 모두에 포함된다. 바람직하게는, 형광 염료는 상층(22)의 중합체 매트릭스 및 하층(23)의 중합체 매트릭스 내부에 포함된다. 통상적인 제품에서, 각각의 개별적인 층의 염료는 상이하다. 이는 염료를 동일한 매트릭스에 물리적으로 위치시키지 않고도 특정한 용도에 요구되는 형광색을 나타내는 다층을 제공하는 본 발명의 중요한 특성을 용이하게 한다.

[0070] 매트릭스 중합체는 다양할 수 있다. 이의 예로는 폴리카보네이트, 폴리에스테르, 폴리스티렌, 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체, 폴리우레탄, 폴리비닐 클로라이드, 아크릴 수지로부터 형성된 중합체, 폴리아릴레이트, 코폴리에스테르카보네이트 및 이들의 공중합체 및 배합물이 포함된다. 상층, 하층 및 최상층은 상이한 중합체일 수

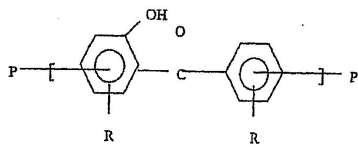
있다.

[0071]

상층은 폴리카보네이트, 아크릴 중합체, 폴리아릴레이트, 및 이들의 공중합체 및 배합물이다. 본 발명의 바람직한 국면에서, 상층 중합체는 우수한 형광색 안정성을 제공한다고 밝혀진 폴리카보네이트로부터 형성된다. 또한, 아크릴 수지도 적합하며, 특정 아크릴 수지 및 형광 염료를 적합하게 선택한 경우 매우 우수한 내후성을 제공한다. 하층은 적층물에 대해 우수한 형광색 안정성을 부여할 필요는 없고, 가혹한 환경에서 풍화작용으로부터 보호할 필요가 있는 유형일 수 있다. 바람직한 하층 중합체는 아크릴 중합체, 폴리스티렌 및 폴리비닐 클로라이드를 포함한다. 아크릴 중합체는 도 1에 나타낸 바와 같이 미세분광 부재가 하층 내에 형성될 하층으로 특히 바람직하다.

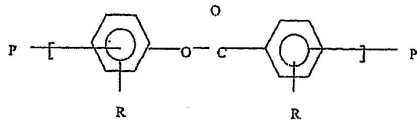
[0072]

폴리아릴레이트 및 기타 매트릭스 유형 및 포함된 성분을 포함하는 중합체는 본 발명자들의 2000년 11월 9일자로 각각 출원된 계류중인 미국 특허원 제09/710,510호 및 제09/710,560호에 보다 상세히 논의되어 있다. 이러한 기재사항은 본원에서 참고로 인용된다. 상기 문헌에 기재된 중합체에는 반복 잔기

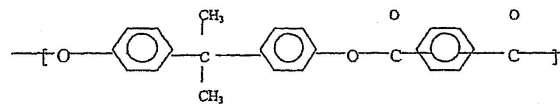


(A)(여기서, R은 비간접 치환체이고, P는 중합체의 나머지 부분이다)를 포함하는 중합체 주쇄를 가지며, 이로 인해 UV광을 흡수할 수 있는 중합체(i)와

광조사 재배열(photo-pries rearrangement)에 의해 분획(A)로 변형될 수 있는 반복 잔기

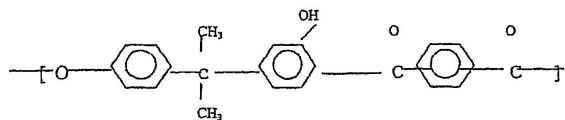


(B)(여기서, R 및 P는 위에서 정의한 바와 같다)를 포함하는 중합체 주쇄를 가지며, 잔기 B를 포함함으로써 잔기 A를 포함하는 UV광 흡수 중합체로 변형될 수 있는 중합체(ii)로 이루어진 그룹으로부터 선택된, 하나 이상의 중합체 또는 이들의 혼합물을 포함하는 중합체 수지가 있다. 이러한 중



합체 수지는 반복 구조

(I) 및



(II) 중의 하나 또는 둘 다를 포함하는 폴리아릴레이트이다.

중합체 수지는 폴리아크릴레이트와, 폴리카보네이트, 폴리(사이클로헥산디메탄올 테레프탈레이트), 폴리(사이클로헥산디메탄올-코-에틸렌 테레프탈레이트) 또는 이들의 블렌드로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 하나 이상의 추가의 중합체와의 블렌드일 수 있다.

[0073]

일반적으로 공지된 기타 성분을 상층 및 하층 중의 하나 또는 둘 다에 포함시킬 수 있다. 이들은 UV 흡수제 및 HALS 성분이다. 하나 이상의 한 성분 또는 양 성분을 제시된 중합체 매트릭스에 포함시킬 수 있다.

[0074]

중합체 매트릭스는 층의 실질적인 중량%를 구성한다. 중합체 성분은 각각의 중합체 매트릭스를 구성하는 배합물의 약 90 내지 약 99.99중량%, 바람직하게는 약 95 내지 약 99중량% 범위이다. 각각의 염료는 각각의 매트릭스 배합물의 총 중량을 기준으로 하여, 약 0.01 내지 1.5중량%, 바람직하게는 약 0.002 내지 약 1.0중량% 수준이다. UV 흡수제는, 존재하는 경우, 중합체 매트릭스 배합물의 총 중량을 기준으로 하여, 약 0.1 내지 약 5중량%, 바람직하게는 약 0.3 내지 약 3중량%의 수준으로 제공된다. HALS 성분이 존재하는 경우, 이는 각각의 중합체 매트릭스를 구성하는 배합물의 총 중량을 기준으로 하여, 약 0.1 내지 약 2중량%, 바람직하게는 약 0.3 내지 약 1.5중량%로 존재할 것이다.

[0075]

아크릴 매트릭스가 제공되어야 하는 경우, 아크릴 수지를 충격 개질제 또는 내부 윤활제 등의 성능 개선제의 양을 최소화시키도록 배합하는 것이 일반적으로 바람직하다. 이러한 첨가제가 존재하는 경우, 형광 염료의 선택 시 강력한 네가티브 상호작용에 주의를 기울여야 한다. 또한, 존재하는 아크릴 단량체의 양을 최소화시키는 것 또한 유용한 것으로 여겨진다. 어떠한 특정 이론으로 제약하려는 것은 아니지만, 현 시점에서, 이러한 성능 개선제 또는 잔여 단량체는 아크릴 매트릭스 중의 형광 착색제에 악영향을 미쳐서, 광, 주로 UV광에 노출시 형광 분해를 잠재적으로 가속화시킬 수 있다고 여겨진다. 현재, 이러한 효과는 습기, 열순환 및 자외선과 합쳐졌을

때 개선된다고 여겨진다. 폴리메틸 메타크릴레이트는 바람직한 아크릴 수지이다. 이러한 목적에 대한 특정한 아크릴 수지는 사이로 인더스트리즈(Cyro Industries)로부터 상표명 "ZKV-001E"로 시판중이다. 아토피나(Atofina)의 아토글라스(Atoglass) PSR-9와 같은 기타의 가능한 수지가 존재한다.

[0076] 바람직하게는, 색은 형광 염료에 의해 상층 및 하층 각각에 제공된다. 이와 관련된 염료는 벤조크산텐, 벤조티아진, 퍼틸렌, 퍼틸렌 이미드, 퍼틸렌 에스테르, 티오크산텐, 티오인디고이드, 나프탈이미드 및 쿠마린을 포함한다. 특정한 실제적 또는 인식된 산업적 요구를 충족시키도록 변경될 수 있는 형광색을 갖는 제품을 제조하기 위하여 필름을 상이한 색 특성을 갖는 염료와 합하는 것은 본 발명에 따라 유용한 것으로 밝혀졌다.

[0077] 형광 황색 적층물을 생성시키기 위해, 벤조티아진 유형과 벤조크산텐 유형의 염료들은 본 발명에 따르는 상층 성분 내에 포함시키기에 특히 적합한 것으로 밝혀졌다. 상층에 특히 바람직한 염료는 형광 황녹색 염료이다. 데이글로 컬러 코포레이션(DayGlo Color Corporation)이 상표명 "휴론 옐로우(Huron Yellow)" 및 "루모패스트 옐로우(Lumofast Yellow)"로 시판중인 형광 황녹색 염료가 포함된다. "휴론 옐로우 D-417"과 "루모패스트 옐로우 D-150"이 포함된다. 다수 형태가 존재할 수 있다. 이러한 염료는 본 발명에 따르는 상층의 중합체 매트릭스 내에 포함시키는 경우, 탁월한 주간 휘도를 제공한다. 이는 매트릭스 배합물의 총 중량을 기준으로 하여, 약 0.02 내지 약 1.5중량%, 바람직하게는 약 0.3 내지 약 1.3중량%의 범위로 사용될 수 있다. 형광 염료의 로딩 중량은 시트의 두께 및 특정 최종 용도에 대한 목적하는 색 강도에 좌우된다. 예를 들면, 역반사 제품은 일반적으로 이러한 형광 염료로 인해 제품의 역반사 기능이 크게 손상되지 않도록 충분한 투명도를 가져야 할 필요가 있다.

[0078] 본 제품에 특별히 사용될 수 있는 또 다른 염료 종류는 퍼틸렌 이미드 염료이다. BASF가 상표명 "루모젠(Lumogen)"으로 시판중인 퍼틸렌 이미드를 사용하는 경우, 매우 유용한 형광색 및 색도가 다중층 제품의 범주 내에 제공되는 것으로 밝혀졌다. 예에는 "루모젠 F 오렌지 240"과 "루모젠 F 레드 300"이 포함된다. 하층 내의 이러한 염료, 상층 내의 벤조티아진 또는 벤조크산텐 황녹색 염료를 배합시키면, 형광 황색 시트에 대한 산업 표준 내에 해당하는 색 및 색도 값이 수득된다.

[0079] 하층용 염료의 기타 예는 기타 형광 오렌지색 및/또는 적색 착색제를 포함할 수 있다. 오렌지색 티오크산텐 염료는 데이글로 컬러 코포레이션이 시판중인 마리골드 오렌지(Marigold Orange) D-315이다. 형광 황색 이외의 색은 상이한 색 조정으로 성취될 수 있다. 예를 들면, 황녹색은 상층에서 벤조크산텐인 데이글로의 "루모패스트 옐로우 D-150"과 하층에서 벤조티아진인 데이글로의 "휴론 옐로우 D-417"을 사용하여 형광 청색 및 녹색 염료도 사용될 수 있다.

[0080] 층에 UV 흡수제를 포함시키면 형광 염료 성분의 분해를 지연시키거나 방지할 수 있다고 여겨진다. 특히, 적합한 벤조트리아졸, 벤조페논 및 옥살아닐리드는 형광 염료의 탈색을 지연시키고 형광 내구성을 개선시킬 수 있는 UV 흡수제라고 여겨진다.

[0081] 벤조트리아졸 UV 흡수제는 형광색된 폴리카보네이트 매트릭스 시스템 내에서, 특히 다층 제품의 하층에서 유용하다. 벤조티아진과 우수한 혼화성을 나타내는 UV 흡수제는, 이러한 염료가 중합체 매트릭스 층 내에 혼입되는 경우 유용하다. 사용 가능한 벤조트리아졸 UV 광 흡수제의 예는 시바-가이거(Ciba-Geigy)가해 상표명 "티누빈(Tinuvin) 234"로 시판중인 2-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4,6-비스(1-메틸-1-헥실에틸)페놀 및 시바 가이거가 상표명 "티누빈 1577"로 시판중인 2-(4,6-디페닐-1,3,5-트리아진-2-일)-5(헥실)옥시페놀을 포함한다.

[0082] 시판중인 벤조페논 UV 광 흡수제의 예는 그레이트 레이크스 케미칼 코포레이션(Great Lakes Chemical Corporation)이 상표명 "로윌라이트(Lowilite) 22"로 시판중인 2-하이드록시-4-n-옥톡시벤조페논, BASF가 상표명 "유비닐(Uvinul) 3049"로 시판중인 2,2-디하이드록시-4,4-디메톡시벤조페논 및 BASF가 상표명 "유비닐 3050"으로 시판중인 2,2',2,4'-테트라하이드록시벤조페논을 포함한다. UV 흡수제의 이러한 벤조페논 유형은 형광 색된 아크릴 매트릭스에 특히 유용한 것으로 밝혀졌다.

[0083] 옥살아닐리드 UV 흡수제의 예는 클라리안트(Clariant)가 상표명 "샌더버(Sanduvor) VSU"로 시판중인 2-에틸,2'-에톡시-옥살아닐리드이다. 기타 옥살아닐리드 UV 흡수제가 시판중이다. 당해 기술분야의 숙련가는 다수의 기타 UV 광 흡수제가 존재하며, 본 발명에서 사용하기에 적합할 수 있음을 인지할 것이다.

[0084] 일반적으로, 장애된 아민 광 안정제(HALS)는 형광 염료의 퇴색을 지연시키는 데 유용한 것으로 밝혀졌다. 분자량이 약 1500 이상인 올리고머 또는 중합체성 HALS 화합물은 개선된 형광 내구성을 제공한다. UV 흡수제와 HALS 화합물의 배합물은 일반적으로 색 퇴색을 추가로 방지하고 색 내구성을 개선시키는 데 도움을 준다. 특히 적합한 HALS 화합물은 그레이트 레이크스 케미칼이 상표명 "로윌라이트 62"로 시판중이거나 시바-가이거가 "티

누빈 622"로 시판중인 올리고머성 장애된 아민 화합물이다.

- [0085] HALS 화합물로는 시바 스페셜티 어디티브스(Ciba Specialty Additives)가 상표명 "티누빈 622"로 시판중인 4-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸-1-피페리딘에탄올과의 디메틸 석시네이트 중합체, 시바 스페셜티 어디티브스가 상표명 "키마소브(Chimassorb) 944"로 시판중인 폴리[[6-[(1,1,3,3-테트라메틸 부틸)아미노]-s-트리아진-2,4-디일]][(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노]헥사메틸렌[(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노]], 시바 스페셜티 어디티브스로부터 시판중이고 폴리[[6-1,1,3,3-테트라메틸부틸)아미노]-s-트리아진-2,4-디일]][(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노]헥사메틸렌[(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노]와 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)세바케이트와의 블렌드인 "티누빈 791" 및 클라리안트가 시판중인 "호스타빈(Hostavin) N30"이 포함된다. 당해 기술분야의 숙련가는 다수의 기타 장애된 아민 광 안정제가 존재하며, 본 발명에서 사용하기에 적합할 수 있음을 인지할 것이다.
- [0086] 제공되는 경우, 커버층 또는 최상층이 상층을 포함하는 경우, 커버층 또는 최상층은 폴리카보네이트의 중합체성 분해를 방지하기 위한 UV 차단층을 제공한다. 이에는 폴리카보네이트 그 자체의 백아화, 헤이징, 크랙킹 또는 황변화 둔화의 지연이 포함된다. 커버 또는 최상층은 또한 자외선 흡수 화합물(들)을 갖는 자외선 차단층을 이리 한 층으로 제공함으로써 제품의 형광 내구성을 추가로 개선시킬 수 있다. 또한, 최상층 또는 커버층은 자체가 자외선 흡수제인 중합체를 포함할 수 있다. 폴리아릴레이트 매트릭스가 이와 관련하여 적합하다.
- [0087] 최상층 또는 커버층이 부재하여도, 본 발명은 목적하는 색의 내구성 형광 제품을 제공한다. 바람직한 배열에서, 두 개의 상이하게 착색된 형광 필름은 하나의 내구성 형광 제품을 생성한다. 각각의 이러한 필름은 중합체 매트릭스 내에 형광 염료 및 임의의 UV 첨가제를 함유한다. 상층은 우수한 형광색 안정성을 갖는 착색 형광 필름이고, 하층은 임의의 만족스러운 유형의 착색 형광 필름이다. 이들이 함께 결합되는 경우, 목적하는 형광색을 수득한다. 각각의 색 단독으로 필요한 형광색을 제공할 필요는 없다. 하층의 형광 안정성이 하층의 형광 안정성보다 강할 필요가 없는 이유들 중의 하나는 하층 그 자체의 형광색 필름이 도 7과 도 17에 나타낸 바와 같이 유해한 UV광과 상당량의 가시광을 차단하기 위해 작용하기 때문이다.
- [0088] 개별적인 중합체 매트릭스 속의 각각의 염료로, 두 염료를 함께 블렌딩함으로써 인하여 예상되는 어떠한 부정적인 상호작용이라도 제거된다. 본 발명에 따르는 상층과 하층의 조합은 염료 제조업자로부터 입수 가능한 형광색에 따라 변화하도록 변경될 수 있는 색을 갖는 보다 우수한 광 안정성 형광 제품을 제공한다. 각각의 단일 필름 단독으로는 이들 특성을 수득할 수 없다.
- [0089] 형광 황색 역반사 시팅이 특정한 용도, 예를 들면, 눈에 잘 띄는 고속도로 또는 경고 표지판에 필요한 경우, 바람직한 양태는 그 자체로는 이러한 유형의 표시물을 제공하기에 적합하지 않은 두 층을 합하는 것이다. 이러한 바람직한 배열에서, 상층은 벤조티아진 또는 벤조크산텐 염료를 갖는 아크릴 매트릭스이고, 하층은 퍼릴렌 이미 드 염료를 갖는 아크릴 매트릭스이다. 단일 제품으로 조립하는 경우, 필요한 색도를 갖는 매우 내구성이고 적합하게 착색된 표시물이 제공된다.
- [0090] 형광 황색 적층물에 대한 상층으로서 폴리카보네이트를 사용할 때의 이점들 중의 하나는, 아크릴이 하층으로 사용되는 경우 전체적 내충격성이 개선된다는 점이다. 아크릴 중합체는 통상적으로 내충격성을 갖지 않는 취성 중합체이다. 한편, 폴리카보네이트 중합체는 높은 내충격성도를 갖는 매우 강한 중합체이다. 상층으로서 폴리카보네이트를 사용함으로써, 더 큰 정도의 강도 및 내충격성이 생성된 형광 적층물에 제공된다.
- [0091] 또한, 본 발명이 도 1에 나타낸 형광 미세분광 시팅을 생성시키는데 사용되는 경우, 하층으로서 아크릴 중합체를 사용할 때의 하나의 이점은 아크릴 중합체가 폴리카보네이트 같은 기타 중합체보다 더 낮은 유리 전이 온도를 갖는다는 점이다. 따라서, 미세분광 부재는 보다 쉽게 아크릴 하층 내로 형성될 수 있다.
- [0092] 상층(22), 하층(23) 및 최상층(25)(제공되는 경우)의 두께는 제조되는 특정 제품에 따라 다소 변할 수 있다. 통상적으로, 상층의 두께는 약 2 내지 약 20mil(0.05 내지 0.5mm), 보다 통상적으로 약 3 내지 약 10mil(0.075 내지 0.25mm)이다. 통상적인 하층의 두께는 약 2 내지 약 20mil(0.05 내지 0.5mm), 보다 통상적으로 약 3 내지 약 10mil(0.075 내지 0.25mm)이다. 최상층이 포함되는 경우, 이의 두께 범위는 약 1 내지 약 10mil(0.025 내지 0.25mm), 보다 통상적으로 약 2 내지 약 5mil(0.05 내지 0.125mm), 통상적으로 약 2 내지 약 4mil(약 0.05 내지 약 0.100mm)이다.
- [0093] 다음 실시예는 예시 및 설명을 목적으로 제공된다. 당해 실시예에서 사용된 필름은 세 개의 가열 구역을 갖는 실험실용 킬리온(Killion) 일축 압출기를 사용하거나 브라벤더(Brabender) 혼합기를 사용하여 제조한다. 일축 스크류 압출기 설정에서, 소정의 중합체 수지, 소정의 염료 및 기타 첨가제, 예를 들면, UV광 안정제 및/또는

HALS의 혼합물을 약 6mils(0.15mm) 두께의 필름으로 압출시켰다. 일례로서, 아크릴 매트릭스 필름의 경우, 온도 구역 설정은 490°F, 460°F 및 440°F였다. 폴리카보네이트 필름의 경우, 온도 구역 설정은 통상적으로 530°F, 540°F 및 550°F였다. 압출 스크류 속도는 27rpm이다. 혼합기를 사용하는 경우, 장치는 씨. 더블유. 브라벤더 플라티-코더 프랩-믹서(C.W. Brabender Plasti-Corder Prep-Mixer)이다. 물질을 중합체 수지와 기타 성분들의 용융 혼합을 통하여 배합시킨 다음, 가열 압판 프레스를 사용하여 약 6mil(0.150mm)의 필름으로 전환시킨다. 혼합 온도는 특정한 중합체 수지에 따라 약 220 내지 약 270°C이고, 혼합 속도는 약 3 내지 약 6분의 혼합 시간 동안 100rpm이다. 이렇게 제조한 상이한 필름들을 켐인스트루먼츠(Cheminstruments)에서 제조한 핫 롤 라미네이터(Hot Roll Laminator) M을 사용하여 약 185°C에서 함께 적층시킨다.

[0094] 실시예 1

[0095] 폴리메틸 메타크릴레이트 매트릭스로 이루어진 상층 필름은 아크릴 수지[아크릴라이트 플러스(Acrylite Plus) ZK-V-001E, 키로의 상표명], 벤조크산텐 형광 염료[루모페스트 옐로우 D-150, 데이글로의 상표명] 0.8중량%를 UV 흡수제[로윌라이트 22, 그레이트 레이크스 케미칼의 상표명] 1.0중량% 및 HALS(로윌라이트 62, 그레이트 레이크스 케미칼의 상표명) 0.5중량%와 함께 블렌딩시킴으로써 제조된다. 이러한 단일 층 PMMA를 샘플(1-1)로 나타낸다.

[0096] 폴리카보네이트 매트릭스 하층 필름은 폴리카보네이트 수지[칼리브리(Calibre) 303EP, 다우 케미칼(Dow Chemical)의 상표명]을 벤조티아진 형광 염료[휴론 옐로우 D-417, 데이글로의 상표명] 0.06중량%와 블렌딩시킴으로써 제조된다. 이러한 단일 폴리카보네이트(PC) 필름을 샘플(1-2-1)로 나타낸다. 샘플(1-2-2)은 샘플(1-2-1)상에 샘플(1-1)로 이루어진 다수의 필름층 적층물이다.

[0097] 또 다른 PC 하층 필름은, 휴론 옐로우 D-417 형광 염료 0.05중량%와 UV 흡수제[티누빈 1577, 시바 가이거(Ciba Geigy)의 상표명] 1.5중량%를 함께 블렌딩함으로써 샘플(1-2-1)과 같이 동일한 폴리카보네이트 수지로부터 제조된다. 이를 샘플(1-3-1)로 나타낸다. 샘플(1-3-2)은 샘플(1-3-1)에 적층된 샘플(1-1)로 이루어진 다수의 필름층이다.

[0098] 추가의 PC 하층 필름은 동일한 폴리카보네이트 수지를 사용하여 제조되는데, 이 때, 휴론 옐로우 D-417 형광 염료 0.05중량%, 티누빈 1577 UV 흡수제 1중량% 및 HALS 성분(티누빈 622, 시바 가이거의 상표명) 0.3중량%와 배합한다. 이것이 샘플(1-4-1)이다. 샘플(1-4-2)은 이러한 샘플(1-4-1) 필름에 적층된 샘플(1-1) PMMA 필름이다.

[0099] 또 다른 PC 하층 필름을 제조한다. 하층 필름은 폴리카보네이트 수지(칼리브리 302, 다우 케미칼의 상표명), 휴론 옐로우 D-417 0.08중량% 및 HALS 성분(티누빈 622) 0.3중량%로 이루어진다. 이것이 샘플(1-5-1)이다. 샘플(1-5-2)은 필름 샘플(1-5-1)상의 필름 샘플(1-1)로 이루어진 적층물이다.

[0100] 위에 나타낸 각각 5개의 단일 필름과 각각 4개의 2층 적층 필름에 대해 촉진 내후성 시험을 수행한다. 각각의 샘플을 크세논 아크 촉진 "웨더-오-메타(Weather-O-Meter)"에 두고, 퇴색(fading) 양을 헌터랩(HunterLab) LS-6000 비색계에서 통상의 색 측정을 통해 모니터링한다. 장치로는 D65 광원, 2° 옵저버 및 0/45 기하학적 배치가 사용되며, 모든 색 측정은 CIE 1931 표준 비색계로 기록된다. 퇴색 및 색 이동 정도를 측정하기 위해, 색 이동 정도(ΔE^*) 대 인공 풍화 시간을 측정한다. 약 2 또는 $3\Delta E^*$ 단위의 변색과 같이 작은 값의 색 이동 ΔE^* 는 육안으로 겨우 관찰할 수 있다. 크세논 아크 풍화작용에 사용한 시험 방법은 ASTM G26-90의 1.3.1 항목에 개략화되어 있다. 봉규산 내부 및 외부 필터가 사용되고, 조사 수준은 340nm에서 $0.35W/m^2$ 로 정한다.

[0101] 결과는 ΔE^* 를 측정하면서 CIELAB 색차에 대해 기록된다. 3개의 상이한 촉진 풍화 시간, 즉 500시간, 1000시간 및 1500시간에서의 ΔE^* 값은 특정 단일 층 필름 및 2층 필름에 대해 측정한다. 이러한 데이터는 표 I에 기재되어 있다.

표 I

[0102]

샘플	필름 구조	하기 노출 시간(H)에서의 샘플의 ΔE^*		
		500	1000	1500
1-1	단일 층 PMMA 필름	23.04	21.45	21.63

1-2-1	단일 층 PC 필름	9.89	12.26	11.96
1-2-2	2층 PMMA/PC 필름	3.36	2.48	4.89
1-3-1	단일 층 PC 필름	8.04	10.74	12.64
1-3-2	2층 PMMA/PC 필름	4.51	3.90	6.89
1-4-1	단일 층 PC 필름	5.27	8.76	5.62
1-4-2	2층 PMMA/PC 필름	5.03	4.05	7.84
1-5-1	단일 층 PC 필름	4.54	11.48	11.47
1-5-2	2층 PMMA/PC 필름	2.77	3.00	3.99

[0103] 표 1의 데이터는 큰 색 이동이 단일 층 필름 성분내에 대해 나타냄을 보여준다. 2층 필름은 개별적인 단일 층 필름과 비교하면 형광 특성의 개구성이 개선됨을 나타낸다. 이는, ΔE^* 값 대 단일 층 PC 필름(1-2-1)과 2층 PMMA/PC 필름(1-2-2)에 대한 촉진 풍화 시간을 플롯팅한 도 8에서 알 수 있다. 단일 층 PC 필름(1-3-1)과 2층 PMMA/PC 필름(1-3-2)에 대한 동일한 종류의 플롯이 도 9에 제공되어 있다. 도 10은 단일 층 PC 필름(1-4-1)과 2층 PMMA/PC 필름(1-4-2)에 대한 표 1의 데이터를 플롯팅한 것이다. 도 11은 단일 층 PC 필름(1-5-1)과 2층 PMMA/PC 필름(1-5-2)에 대한 내후성 데이터를 플롯팅한 것으로서, 풍화작용은 이러한 2층 필름에 대해 특히 최소이다. 다수의 필름층 층 접근법이 단일 층 필름 성분내에 대한 다수의 필름층 구조의 ΔE^* 값을 비교하는데 사용되는 경우, 이러한 데이터는 실질적으로 개선되는 형광과 색의 내구성을 입증한다.

[0104] 실시예 2

[0105] 단일 층 폴리메틸 메타크릴레이트 필름 매트릭스는 데이글로의 루모패스트 옐로우 3G 형광 염료 0.8중량%에 혼합된 아크릴 수지, 즉 아크릴레이트 플러스 ZK-V-001E(키로의 상표명)를 배합함으로써 제조된다. 이를 샘플(2-1)로 나타낸다. 단일 폴리카보네이트 매트릭스 필름은 휴론 옐로우 D-417 형광 염료 0.05중량% 및 티누빈 1577 UV 흡수제 1.5중량%를 갖는 다우 케미칼의 칼리브리 303EP 펠릿으로부터 제조된다. 이를 샘플(2-2)로 나타낸다. 샘플(2-3)은 샘플(2-2)에 적층된 샘플(2-1)로 이루어진 2층 PMMA/PC 필름이다.

[0106] 시험을 수행하여 이러한 3개의 필름 샘플에 대해 색도와 "Y%"를 측정한다. 이것은 표 II에 나타내었다.

표 II

샘플	필름 구조	"x"	"y"	Y%
2-1	단일 층 PMMA 필름	0.3706	0.5034	94.15
2-2	단일 층 PC 필름	0.4220	0.5050	82.53
2-3	2층 PMMA/PC 필름	0.4152	0.5254	89.62

[0108] CIE "x" 및 "y" 색도 좌표는 이러한 필름들을 사용한 색 표준과 비교하는 데 유용하며, 당해 기술분야에 공지되어 있다. CIE "x" 및 "y" 색도 좌표는 산업의 색도 필요조건을 충족시키는 목적하는 형광 황녹색의 색 좌표와 비교할 수 있다. 형광 황녹색에 대한 이러한 색 좌표는 (0.387, 0.610), (0.460, 0.540), (0.421, 0.486) 및 (0.368, 0.539)이다.

[0109] 도 5는 위에서 나타낸 이러한 "x", "y" 색 좌표에 의해 한정된 바와 같이, 산업에 필요한 형광 황녹색 색 박스의 플롯을 제공한다. 이러한 한정된 박스 내에 색도 좌표("x" 및 "y")를 나타내는 필름은 일반적으로 허용가능한 것으로 간주될 수 있다.

[0110] "Y%" 좌표는 3차원에 존재하여, 위를 투영하여 도 5의 2차원을 2차원 박스로 나타낼 수 있다. 일반적으로, 더 큰 "Y%"는 더 큰 형광도를 나타내어서, 본 명세서에서 더 바람직하게 된다. "Y%" 값은 총 휘도율이다. 광을 발광 감각으로 전환시키기 위해 육안의 효과에 의해 측정된 표면으로부터 방출하는 광량(光量)(정상인 관찰자에 의해 육안으로 관찰할 수 있는 전자기 방사력)을 표준 측정하는 것이다. 샘플의 총 휘도 대 조명된 완전한 확산체의 비로서 정의되며, 동일한 조건하에 관찰된다.

[0111] 도 5로부터, 단일 층 PMMA 필름은 형광 황녹색 색 박스의 "x" 및 "y" 좌표 내로 분류되지 않으며 단일 층 PC 필름은 박스 좌표내의 경계선을 제공함이 명백하다. 놀랍게도, 허용될 수 없거나 간신히 허용되는 "x" 및 "y" 좌표를 갖는 이러한 2개의 필름으로 제조된 2층 필름은, 목적하는 "x" 및 "y" 좌표 내에서 훨씬 더 충분하게 2층

필름을 제공한다. x 값이, 제조된 단지 2개 필름에 대한 " x " 값의 평균을 의미하지 않음이 중요하다. 훨씬 더 놀랍게도, " y " 값은 단일 필름의 " y " 값보다 더 높는데, 이는 풍화작용 동안 필요한 색 박스 내부에 있는 색을 유지하는데 중요하다. 예를 들면, 단일 층 PC 필름의 경우에 있어서, 풍화작용시 작은 색 이동은 필요한 색 박스 내부에 있는 이러한 필름의 색을 추정할 것이다.

[0112] " $Y\%$ " 파라미터를 고려함으로써, 2층 필름은 유리한 값을 갖는 형광 황녹색 음영을 제공한다. 2층 필름의 " $Y\%$ " 는 개별적인 필름에 대한 2개의 " $Y\%$ " 값의 평균보다 더 크다는 것을 주지한다.

[0113] 실시예 3

[0114] 일반적으로 도 1에 나타난 구조를 제공하기 위해 익히 공지되어 있는 엠보싱 기술을 사용하여, 실시예 2의 필름을 역반사 도로 표지판 시팅으로 전환시킨다. 이러한 엠보싱 공정에 있어서, 복수의 미세 사방정계 가장자리 입방체 성분은 직접적으로 형광 필름의 뒷면에서 형성된다. 이후, 가공된 역반사 시팅은 백색 지지 필름을 반복 다공성 패턴으로 엠보싱 필름에 결합시킴으로써 제조된다. 가공된 역반사 시팅의 색 좌표(" x ", " y ") 및 휘도율(" $Y\%$ ") 값을 표 III에 나타낸다. 비교를 위해, 시판중인 형광 황녹색 제품의 " x ", " y " 및 " $Y\%$ " 값도 나타내었다. 이와 관련하여 특히 중요한 것은 2색층의 PMMA/PC 제품에 대한 " $Y\%$ " 값이다. 이의 " $Y\%$ "는 이것이 함유하는 컬러 필름보다 더 높으며, 개별적인 필름보다 시판중인 제품에 더 가깝다.

표 III

[0115]

역반사 시팅 유형	" x "	" y "	$Y\%$
에브리 데니슨 T-7513 형광 황녹색	0.4076	0.5641	92.94
3M 3983 형광 황녹색	0.4069	0.5704	95.28
PMMA 단일 층 컬러 필름	0.3404	0.5260	85.95
PC 단일 층 컬러 필름	0.4302	0.5417	83.9
2층 PMMA/PC 컬러 필름	0.4067	0.5433	89.75

[0116] 표 III의 " x " 및 " y " 값은 도 6에 플롯팅되어 있으며, 동일한 산업 표준 형광 황녹색 박스와 관련하여서는 도 5에 플롯팅되어 있다. 비-비교 제품에 대한 좌표는 도 5에서 동일한 필름에 대한 좌표보다 도 6에서 다소 상이하다. 이는, 원 필름에 의해 표시된 좌표와 역반사 로드 표시 시팅 내로 전환된 좌표 사이의 예상된 이동을 나타낸다. 표 III과 도 6으로부터 알 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따르는 2색층 제품은 존재하는 제품의 색도와 " $Y\%$ " 값에 가까운 색도와 " $Y\%$ " 값을 가짐으로써, 이러한 유형의 제품을 성취하기 위한 시도에 대한 표준으로 간주될 수 있다. 2층 제품이 제조되는 어떤 단일 층 제품도 그 자체로 목적하는 색과 " $Y\%$ " 좌표를 갖는 형광 황녹색 역반사 시팅을 성취하는데 적합하지 않을 것이다. 이러한 단일 형광 황녹색 PMMA 층 또는 PC 층으로부터 제조된 역반사 시팅의 색도는, 이러한 제품에 대해 목적하는 표적을 제공하는 존재하는 제품의 색도와는 멀리 떨어져 있다.

[0117] 실시예 4

[0118] 2개의 단일 층 필름은 동일한 형광 염료, 즉 휴론 옐로우 D-417 0.06중량%를 사용하여 제조된다. 중합체 매트릭스 중의 하나는 폴리카보네이트인 칼리브리 303-EP인 한편, 나머지 중합체는 키로의 아크릴라이트 플러스 ZK-V-001E로부터 제조된 아크릴 매트릭스이다. 착색된 폴리메틸 메타크릴레이트는 단지 200시간의 촉진 풍화작용 후에 과도한 퇴색을 나타내고, ΔE^* 는 36.70으로서 호스트 아크릴 매트릭스에서의 형광 염료의 광안정성이 매우 불량함을 나타낸다. 이러한 결과와 반대로, 동일한 벤조티아진 염료는 폴리카보네이트 수지에서 훨씬 더 우수한 광안정성을 나타내는데, 이는 이러한 형광 염료에 적합한 호스트임을 나타낸다. 촉진 에이징 200시간 후에, ΔE^* 는 단지 2.55이다. 폴리카보네이트 필름에 대해, 500시간 후에 ΔE^* 는 9.89이며 1000시간 후에 ΔE^* 는 12.26이다.

[0119] 실시예 5

[0120] 6mil 두께의 폴리메틸 메타크릴레이트 필름을 제조한다. 이에는 루모패스트 옐로우 D150 염료 0.8중량%, 로윌라이트 22 UV 흡수제 1.0중량% 및 로윌라이트 62 HALS 성분 0.5중량%가 함유되어 있다. 광 투과율 데이터가 기재되어 있다. 광 투과율 곡선으로서 이들을 표 7에 플롯팅시킨다. 460nm 미만, 특히 약 280nm 내지 약 450nm의 거의 모든 광은 염료와 UV 흡수제의 존재로 인해 필름에 의해 차단됨을 주지한다. 본 실시예는, 형광 황녹

색 PMMA 필름이 기타 형광색된 필름에 대한 강한 광 차단기임을 나타내고, 본 발명에 따르는 과충으로서 이의 효과를 입증한다.

[0121] 실시예 6

[0122] 형광 황녹색 상층 필름은 실시예 1에서 샘플(1-1)과 같이 동일한 제형을 사용하여 제조된다. 이러한 폴리메틸 메타크릴레이트 필름은 샘플(4-1)로 나타낸다. 형광 오렌지색 PMMA 하층 필름은 아크릴 수지 펠렛[아토해스(Atohaas) VO-45, 아토해스의 상표명]을 오렌지색 형광 티오크산텐 염료, 즉 마리골드 오렌지 D-315(데이글로의 상표명) 0.25중량%, 티누빈 234 UV 흡수제 1중량% 및 티누빈 T-144 UV 흡수제 0.5중량%와 블렌딩시킴으로써 제조된다. 이를 샘플(4-2-1)로 나타낸다. 2층 제품은 샘플(4-2-1) 필름상에 샘플(4-1) 필름을 적층시킴으로써 제조된다. 이를 샘플(4-2-2)로 나타낸다.

[0123] 또 다른 형광 오렌지색 하층 필름은 PMMA 매트릭스로 제조된다. 아크릴 수지는 BASF의 퍼틸렌 이미드 형광 염료, 즉 루모젠 F 오렌지 240 0.2중량%와 루모젠 F 레드 300 0.025중량%를 갖는 플렉시글라스(Plexiglas) PSR-9[아토피나(Atofina)의 상표명]이다. 이를 샘플(4-3-1)로 나타낸다. 2층 필름은 샘플(4-3-1) 하층에 샘플(4-1) 상층을 적층시킴으로써 제조된다. 이를 샘플(4-3-2)로 나타낸다.

[0124] 각각의 3개의 단일 층 필름과 2층 필름 둘 다를 실시예 1에 따라 일반적으로 촉진 에이징시킨다. 결과는 표 IV에 기재되어 있다.

표 IV

[0125]

샘플	필름 구조	하기 노출 시간(H)에서의 샘플의 ΔE^*		
		500	1000	1500
4-1	단일 층 PMMA FYG 필름	23.04	21.45	21.63
4-2-1	단일 층 VO-45 FO 필름	25.4	31.32	36.94
4-2-2	2층 PMMA FYG/VO-45 FO 필름	10.06	22.33	24.38
4-3-1	단일 층 PSR-9 FO 필름	5.79	11.82	25.75
4-3-2	2층 PMMA FYG/PSR-9 FO 필름	3.23	2.51	6.71

[0126] 단일 층 PMMA FYG 필름의 이러한 크세논 아크 풍화작용 시험으로부터 발생한 ΔE^* 는 실질적으로 일관된 불량한 결과를 제공한다. 단층 샘플(4-2-1)은 일관되게 불량하며, 단층 샘플(4-3-1)은 연장된 풍화 시간을 견디지 못한다. 그러나, 2층 제품 둘다는 우수한 결과를 제공하고, 샘플(4-3-2)은 특히 효과적이다. 도 12는 VO-45 FO 필름을 함유하는 2개의 샘플에 대한 표 IV의 결과를 플롯팅한 것이다. 도 13은 PSR-9 FO 필름 함유 제품에 대한 이러한 결과를 플롯팅한 것이다.

[0127] 실시예 7

[0128] QUV 촉진 풍화작용을 사용한 촉진 풍화작용 결과는 2개의 상이한 2층 필름 구조물에서 수행된다. QUV는 중합체 샘플이 UV광에 노출되는 촉진 풍화작용 시험기이다. 시험에 사용한 광 램프는 340nm 광을 방출한다. 사용한 조건은 ASTM G 53-88을 기본으로 한다.

[0129] 필름 구조물들 중의 하나는 PMMA/PC 2층 제품, 즉 실시예 1로부터의 샘플(1-3-2)이다. 나머지는 실시예 6으로부터의 샘플(4-3-2)인 PMMA FYG/PSR-9 FO 2층 제품이다. 풍화작용 결과는 매우 우수하다. 샘플(1-3-2)는 촉진 노출 시간 200시간 켜에 ΔE^* 판독치는 0.83이고, 1500시간 켜에 ΔE^* 판독치는 1.63이며, 3000시간 켜에 ΔE^* 판독치는 3.23이다. 샘플(4-3-2) 제품에 있어서, 200시간 켜에 ΔE^* 판독치는 1.27이다. 1500시간 켜에 ΔE^* 판독치 3.8이고, 3000시간 켜에 ΔE^* 판독치 3.56이다. 이들 모두는 노광 내구성이 우수함을 나타낸다.

[0130] 실시예 8

[0131] 다수의 필름층을 갖는 형광 황색 시팅을 제조한다. 상층은 키로의 아크릴라이트 플러스 ZK-V-001E, 데이글로의

루모페스트 옐로우 D150 0.8중량%, UV 흡수제 1중량% 및 HALS 성분 0.5중량%로부터 제조된 아크릴 매트릭스이다. 하층은 키로의 아크릴라이트 플러스 Exp-140과 루모젠 F 오렌지 240(BASF의 퍼틸렌 염료)으로부터 제조된 아크릴 매트릭스이다. 경우에 따라, 로윌라이트 22, 티누빈 234 및 티누빈 P로부터 선택된 UV 흡수제를 첨가한다. 로윌라이트 62 및 티누빈 770으로부터 선택된 HALS 성분도 필요에 따라 첨가할 수 있다.

[0132] 실시예 9

[0133] 다수의 필름층을 갖는 또 다른 형광 황색 시팅을 제조한다. 상층은 키로의 아크릴라이트 플러스 EXP-140 및 BASF의 루모젠 F 오렌지 240 0.16중량%로부터 제조된 아크릴 매트릭스이다. 하층은 아크릴라이트 플러스 EXP-140 및 BASF의 루모젠 F 옐로우 0.3중량%로부터 제조된 아크릴 매트릭스이다. 경우에 따라, 티누빈 234, 티누빈 P 및 유비닐(Uvinul) 3049 및 로윌라이트 22로부터 선택된 UV 흡수제를 첨가한다. HALS 성분, 통상적으로 로윌라이트 22, 티누빈 770 및 티누빈 622도 필요에 따라 첨가할 수 있다.

[0134] 실시예 10

[0135] 다수의 필름층을 갖는 형광 황녹색 시팅을 제조한다. 상층은 일본 소재의 유니티카(Unitika)의 U-폴리머 U-6000 및 데이글로의 루모페스트 옐로우 3G 0.8중량%로부터 제조된 폴리아크릴레이트를 함유하는 중합체 블렌드 매트릭스이다. UV 첨가제가 필요하지 않다. 하층은 폴리카보네이트와 휴론 옐로우 D 417 0.05%로부터 제조된 폴리카보네이트 매트릭스이다. UV 첨가제가 필요하지 않다.

[0136] 실시예 11

[0137] 폴리카보네이트 매트릭스로 이루어진 형광 황녹색 상층 필름은 폴리카보네이트 펠릿[마크롤론(Makrolon) 3108, 바이엘(Bayer)의 상표명], 벤조티아진 형광 염료(휴론 옐로우 D-417, 데이글로의 상표명) 0.09중량%를 벤조트리아졸 UV광 흡수제[티누빈 1577, 시아 가이기의 상표명] 1.5중량%와 함께 블렌딩시킴으로써 제조된다. 이러한 단층 PC를 샘플(5-1)로 나타낸다.

[0138] 형광 오렌지색 폴리메틸 메타크릴레이트 하층 필름은 아크릴 수지[PSR-9, 오토피나(Autofina)의 상표명]를 퍼틸렌 이미드 형광 염료(루모젠 F 오렌지 240, BASF의 상표명) 0.175중량%와 블렌딩시킴으로써 제조된다. 이러한 단일 층 PMMA 필름을 샘플(5-2-1)로 나타낸다. 샘플(5-2-2)은 샘플(5-2-1)상에 샘플(5-1)로 이루어진 다수의 필름층 적층물이다.

[0139] 또 다른 형광 오렌지색 PMMA 하층 필름은, 루모젠 F 오렌지 240 형광 염료 0.136중량% 및 루모젠 F 레드 300(퍼틸렌 이미드 염료, BASF의 상표명) 0.0025중량%와 함께 샘플(5-2-1)과 같은 동일한 아크릴 수지로부터 제조된다. 이를 샘플(5-3-1)로 나타낸다. 샘플(5-3-2)은 샘플(5-3-1)상에 적층된 샘플(5-1)로 이루어진 다수의 필름층이다.

[0140] 시험을 수행하여 이러한 5개의 필름 샘플들에 대한 색도와 "Y%"를 측정한다. 이를 표 V에 나타내었다.

표 V

[0141]

샘플	필름 구조	"x"	"y"	Y%
5-1	단일 층 FYG PC 필름	0.4352	0.5205	87.17
5-2-1	단일 층 FO 아크릴 필름	0.4806	0.4183	71.80
5-2-3	샘플(5-1)과 샘플(5-2-1)로 이루어진 적층 필름	0.5118	0.4685	64.35
5-3-51	단일 층 FO 아크릴 필름	0.4822	0.4096	69.52
5-3-2	샘플(5-1)과 샘플(5-3-1)로 이루어진 적층 필름	0.5165	0.4689	63.73

[0142] CIE "x" 및 "y" 색도 좌표는 이러한 필름들을 사용한 색 표준과 비교하는 데 유용하며, 당해 기술분야에 공지되어 있다. CIE "x" 및 "y" 색도 좌표는 산업의 색도 요건을 충족시키는 목적하는 형광 황색의 색 좌표와 비교할 수 있다. 형광 황색에 대한 이러한 색 좌표는 (0.479, 0.520), (0.446, 0.483), (0.512, 0.421) 및 (0.557, 0.442)이다. 색 규격 한계(Color specification limitation)는 미국 관보[Vol, 67, No. 147, at 49569]에 발

행된 FHWA의 2002년 7월자 "Final Rule Making"에 한정되어 있다.

[0143] 도 14는 위에서 나타난 이러한 "x", "y" 색 좌표에 의해 한정된 바와 같이, 산업에 필요한 형광 황색 색 박스의 플롯을 제공한다. 이러한 한정된 박스 내에 색도 좌표("x" 및 "y")를 나타내는 필름은 일반적으로 허용가능한 것으로 간주될 수 있다.

[0144] "Y%" 좌표는 3차원에 존재하며, 위를 투여하여 도 14의 2차원을 2차원 박스로 나타낼 수 있다. 일반적으로, 더 큰 "Y%"는 더 큰 형광도를 나타내어서, 본 명세서에서 더 바람직하게 된다. "Y%" 값은 위에서 기재한 바와 같이 총 휘도율이다.

[0145] 도 14로부터, 단일 층 PC 필름 및 단일 아크릴 필름은 형광 황색 색 박스의 "x" 및 "y" 좌표 내로 해당되지 않음이 명백하다. 또한, 이러한 플롯은 바람직한 형광 황색이 형광 황녹색 필름과 형광 오렌지색 또는 오렌지색/적색 필름으로 이루어진 2개의 조합에 의해 성취됨을 명백히 나타낸다. 놀랍게도, 허용될 수 없거나 간신히 허용되는 "x" 및 "y" 좌표를 갖는 이러한 단일 필름으로 제조된 2층 필름 둘다는, 목적하는 "x" 및 "y" 좌표 내에서 훨씬 더 충분하게 2층 필름을 제공한다. 각각에 대한 x 값, 제조된 2개 필름에 대한 "x" 값의 평균만을 의미하지 않음이 중요하다.

[0146] 실시예 12

[0147] 단일 층 황녹색 폴리메틸 메타크릴레이트 필름 매트릭스를 데이글로의 루모팩스트 옐로우 D-150인 벤조크산텐 형광 염료 0.6중량%에 혼합된 아크릴 수지, 즉 PSR-9 수지 펠릿을 배합함으로써 제조한다. 이를 샘플(6-1)로 나타낸다. 형광 오렌지색 아크릴 필름인 또 다른 PMMA 매트릭스 필름을 루모젠 F 오렌지 240 0.123중량%와 루모젠 F 레드 300 퍼틸렌 이미드 염료 0.005중량%로부터 제조된다. 이를 샘플(6-2)로 나타낸다. 샘플(6-3)은 샘플(6-2)에 적층된 샘플(6-1)로 이루어진 2층 PMMA/PMMA 필름이다.

[0148] 시험을 수행하여 이러한 3개의 필름 샘플에 대해 색도와 "Y%"를 측정한다. 이것은 표 VI에 나타내고 도 15에 플롯팅되어 있다.

표 VI

샘플	필름 구조	색도 좌표		
		"x"	"y"	Y%
6-1	단일 층 FYG 아크릴 필름	0.3625	0.4926	92.15
6-2	단일 층 FO 아크릴 필름	0.4855	0.4044	66.53
6-3	샘플(2-1)과 샘플(2-2)로 이루어진 적층 필름	0.4951	0.4557	65.55

[0150] CIE "x" 및 "y" 색도 좌표는 이러한 필름들을 실시예 12에 나타난 색상 표준과 비교하는데 유용하다. 2개의 단일 층 PMMA 필름의 각각은 형광 황색 색 박스의 좌표 내에 해당되지 않는 반면, 이러한 PMMA 필름의 2개의 필름 조합은 이러한 좌표 내에 명백히 해당된다는 것이 이러한 데이터로부터 명백하다. 놀랍게도, PMMA/PMMA 필름의 "x" 값은 단지 이의 개별적인 필름의 "x" 값의 평균만은 아니다.

[0151] 실시예 13

[0152] 실시예 11과 실시예 12의 2층 필름을 익히 공지되어 있는 엠보싱 기술을 사용하여 역반사 도로 표지 시팅로 전환시켜, 일반적으로 도 1에 나타난 구조를 제공한다. 이러한 엠보싱 공정에 있어서, 복수의 미세분광 코너 입방체 부재는 하층 필름의 뒷면에서 직접 형성된다. 이후, 가공된 역반사 시팅은 백색 지지 필름을 반복 다공성 패턴으로 엠보싱 필름에 결합시킴으로써 제조된다.

[0153] 가공된 역반사 시팅의 색 좌표("x", "y") 및 휘도율("Y%") 값을 표 VII에 나타내고 도 16에 플롯팅한다. 샘플(7-1)은 샘플(5-2-2) PC/PMMA 필름으로부터 제조된 이러한 역반사 시팅이다. 샘플(7-2)은 샘플(5-3-2) PC/PMMA 필름으로부터 제조된다. 샘플(7-3)은 샘플 PMMA/PMMA 필름으로부터 제조된다.

표 VII

샘플	역반사 시팅 유형	"x"	"y"	Y%
7-1	샘플(5-2-2) 필름을 기본으로 하는 가공된 역반사 시팅	0.5206	0.4718	76.28

7-2	샘플(5-3-2) 필름을 기본으로 하는 가공된 역반사 시팅	0.5280	0.4644	76.29
7-3	샘플(5-3) 필름을 기본으로 하는 가공된 역반사 시팅	0.5205	0.4454	73.00

[0155] 표 VII의 "x" 및 "y" 값은 도 16에 플롯팅되어 있고, 도 14와 도 15의 동일한 산업 표준 형광 황색 색 박스와 관련되어 있다. 좌표는, 목적하는 형광 황색 색을 갖는 역반사 시팅이 본 실시예의 각각의 2층 역반사 필름에 의해 성취됨을 명백히 나타낸다.

[0156] 실시예 14

[0157] 본 실시예는, 실시예 13에 따라 제조된 형광 황색 역반사 시팅의 내구성을 입증하며, 상층은 형광 황녹색 폴리 카보네이트이다. 하층은 형광 오렌지색 아크릴 필름이다. 샘플(8-1)은 형광 황녹색 폴리 카보네이트 위에 첨가 된 최상층을 갖는 역반사 시팅 샘플(7-2)이다. 본 실시예에 사용된 최상층은 미쯔비시 레이온 코포레이션 (Mitsubishi Rayon Corp.)이 상표명 "HBL-002"로서 시판중인 3mil의 아크릴 필름이다.

[0158] 샘플(8-1)을 촉진 풍화시킨다. 샘플(8-1)을 크세논 아크 촉진 "웨더-오-메타"에 두고, 퇴색 양을 헌터랩 LS-6000 비색계, 0/45 배치에서 통상의 색 측정을 통해 모니터링한다. 결과는 촉진 내후성 전에 취한 초기 색 관 독치와 특정 풍화 시간에서의 색 관독치를 비교한 ΔE^* 를 측정한 CIELAB 색차에 대해 기록한다. 기록된 ΔE^* 는 색 변화를 통상적으로 측정한 것이다. ΔE^* 가 더 적을수록, 색 변화가 더 적고 내구성이 더 커진다. 이러한 촉진 에이징 시험의 결과는 표 VIII에 기재되어 있다. 표 VIII에서의 풍화작용 결과는 생성된 형광 역반사 시팅의 내구성이 매우 우수함을 나타낸다.

표 VIII

샘플	필름 구조	하기 노출 시간(H)에서의 샘플의 ΔE^*		
		500	1000	1500
8-1	HBL 002/PC/PMMA	4.26	4.07	6.94

[0160] 실시예 15

[0161] 폴리 카보네이트 필름을 제조한다. 형광 황녹색 염료가 함유된다. 광 투과율 데이터가 기재되어 있다. 광 투과율은 광 투과율 곡선으로서 도 17에 플롯팅되어 있다. 형광 황녹색 염료가 520nm 이하, 특히 약 250nm 내지 약 520nm의 광을 흡수함을 주목한다. 따라서, 형광 황녹색 염료는 UV광(280 내지 380nm 범위로 한정됨)과 많은 가시광(380 내지 780nm의 범위로 한정됨)을 차단한다. 본 실시예는 형광 황녹색 상층 필름이 하층 내의 필름을 포함하여 기타 형광색 필름에 대한 강한 광 차단기임을 입증하여서, 본 발명에 따르는 상층으로서 이의 효과를 입증한다. 또한, 이는 이러한 유형의 상층의 유리한 추가의 차단 특성은, 색 내구성 투시법으로부터 상대적으로 불안정할 수 있는 다수의 형광 염료를 하층 내로 혼입시킨다.

[0162] 기재되어 있는 본 발명의 양태는 본 발명의 원리의 몇몇 적용에 대해 설명하는 것임을 이해할 것이다. 다수의 변형은 본 발명의 충실한 취지 및 범주로부터 벗어나지 않고 당해 기술분야의 숙련가에 의해 수행될 것이다.

도면의 간단한 설명

[0039] 설명하는 과정에서, 다음의 첨부된 도를 참고할 것이다:

[0040] 도 1은 형광 염료를 함유하는 상층, 및 착색제 및 미세분광 역반사 부재를 갖는 하층을 나타내는 다수의 착색 필름층을 갖는 형광 시팅을 예시한 횡단면도이다.

[0041] 도 1A는 투명 미세분광 역반사 부재 위에 다수의 착색 필름층을 갖는 형광 시팅을 예시한 횡단면도이다.

[0042] 도 2는 다수의 필름층을 갖고 추가의 외부 보호층을 포함하는 형광 시팅을 예시한 횡단면도이다.

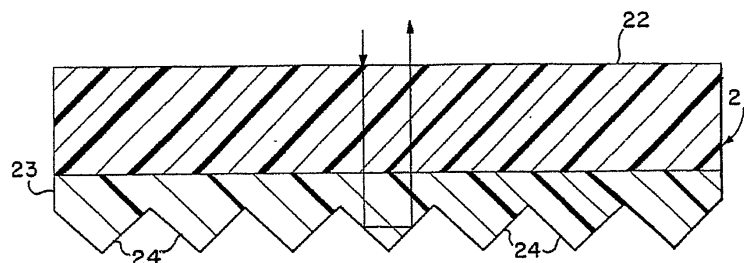
[0043] 도 3은 다수의 필름층을 갖는 형광 시팅이 폐쇄 렌즈 구조물 위에 위치한 본 발명의 폐쇄 렌즈 역반사 시팅 물

질의 양태를 예시한 횡단면도이다.

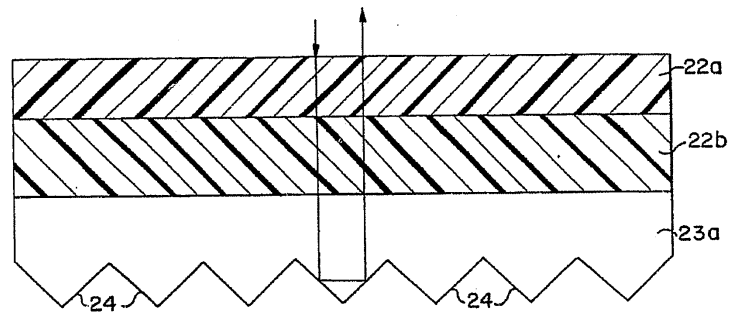
- [0044] 도 4는 다수의 필름층 층을 갖는 형광 시팅이 봉입 렌즈 구조물 위에 위치한 본 발명의 봉입 렌즈 역반사 시팅 물질의 양태를 예시한 횡단면도이다.
- [0045] 도 5는 목적하는 형광 황녹색 값과 관련한 필름 구조물에 대한 "x" 및 "y" 색도 값을 CIE 1931 표준 비색계로 플롯팅한 것이다.
- [0046] 도 6은 목적하는 형광 황녹색 값을 갖는 상층과 관련한 역반사 시팅 유형에 대한 x" 및 "y" 색도 값을 CIE 1931 표준 비색계로 플롯팅한 것이다.
- [0047] 도 7은 본 발명에 따르는 필름 성분의 광 차단 효과를 설명하는, 형광 황녹색 아크릴의 광 투과율 곡선이다.
- [0048] 도 8은 컬러 쉬프트 정도(degree of color shift)를 촉진 또는 인공 풍화 시간에 대해 플롯팅한 것으로서, 특정 필름, 및 형광 중합체 매트릭스 상층을 갖는 필름에 대한 상이한 노출 효과를 설명한다.
- [0049] 도 9는 컬러 쉬프트 정도를 촉진 또는 인공 풍화 시간에 대해 플롯팅한 것으로서, 특정 필름, 및 UV 흡수제를 포함하는 하층과 형광 중합체 매트릭스 상층을 갖는 필름에 대한 상이한 노출 효과를 설명한다.
- [0050] 도 10은 컬러 쉬프트 정도를 촉진 또는 인공 에이징 시간에 대해 플롯팅한 것으로서, 특정 필름, 및 UV 흡수제 및 HALS 성분을 포함하는 하층과 형광 중합체 매트릭스 상층을 갖는 필름에 대한 상이한 노출 효과를 설명한다.
- [0051] 도 11은 컬러 쉬프트 정도를 촉진 또는 인공 에이징 시간에 대해 플롯팅한 것으로서, 특정 필름, 및 HALS 성분을 포함하는 하층과 형광 중합체 매트릭스 상층을 갖는 필름에 대한 상이한 노출 효과를 설명한다.
- [0052] 도 12는 단일 층 황녹색 형광 아크릴 필름, 및 오렌지색 염료를 함유하는 중합체 매트릭스 위에 상층으로서 당해 필름을 갖는 시팅에 대하여 컬러 쉬프트 정도를 촉진 또는 인공 에이징 시간에 대해 플롯팅한 것이다.
- [0053] 도 13은 단일 층 황녹색 형광 아크릴 필름, 및 도 12와는 상이한 오렌지색 염료를 함유하는 중합체 매트릭스 위에 상층으로서 당해 필름을 갖는 시팅에 대하여 컬러 쉬프트 정도를 촉진 또는 인공 에이징 시간에 대해 플롯팅한 것이다.
- [0054] 도 14는 목적하는 형광 황색 값에 대하여 필름에 대한 "x" 및 "y" 색 색도 값을 플롯팅한 것이다.
- [0055] 도 15는 목적하는 형광 황색 값에 대하여 필름에 대한 "x" 및 "y" 색 색도 값을 플롯팅한 것이다.
- [0056] 도 16은 목적하는 형광 황색 값에 대하여 역반사 필름의 "x" 및 "y" 색 색도 값을 플롯팅한 것이다.
- [0057] 도 17은 본 발명에 따르는 필름 성분의 광 차단 효과를 설명하는, 형광 황녹색 폴리카보네이트의 광투과율 곡선이다.

도면

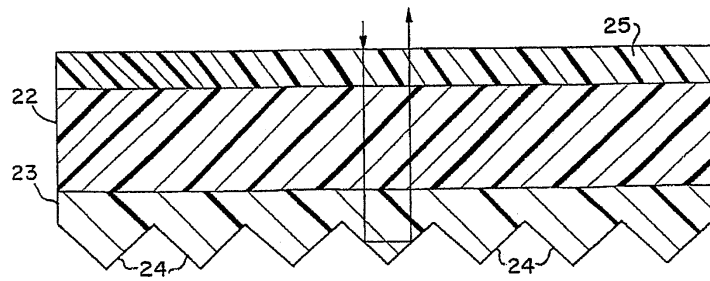
도면1



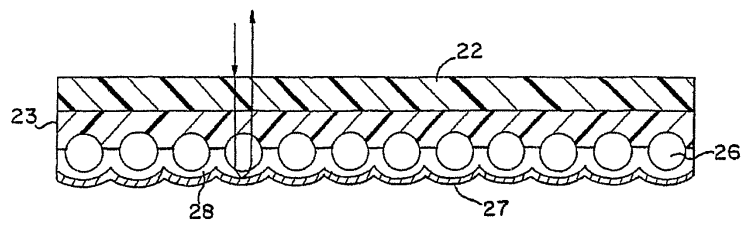
도면1A



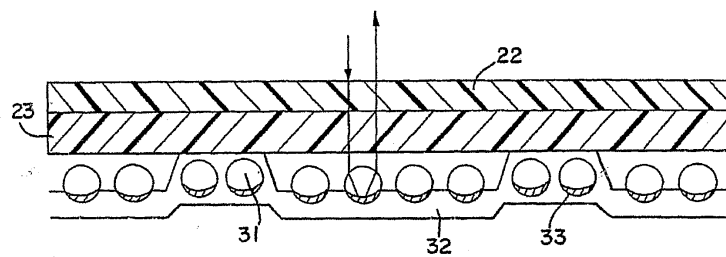
도면2



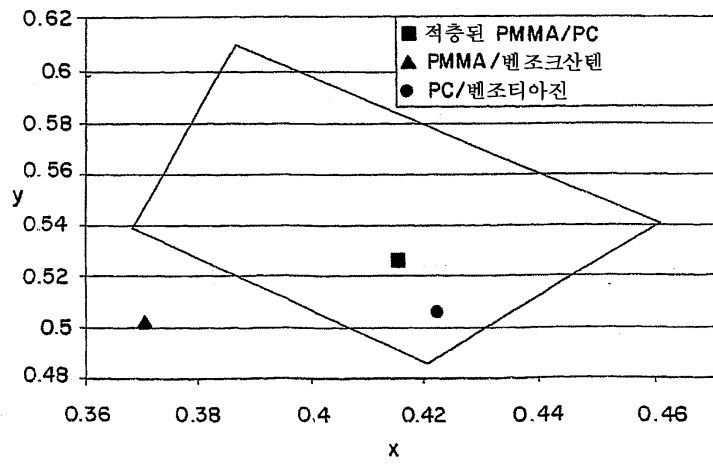
도면3



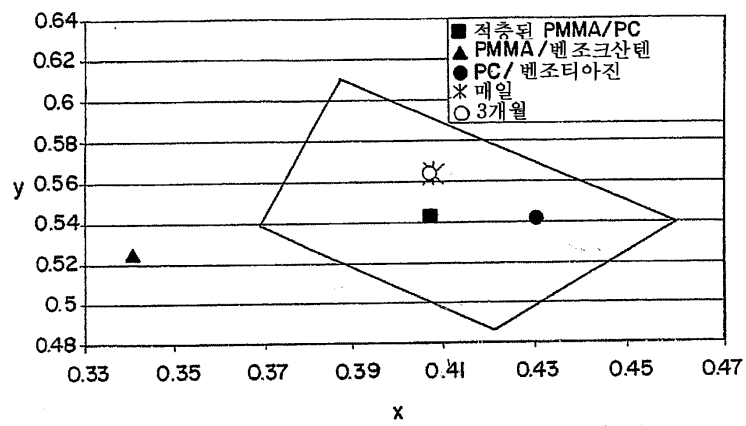
도면4



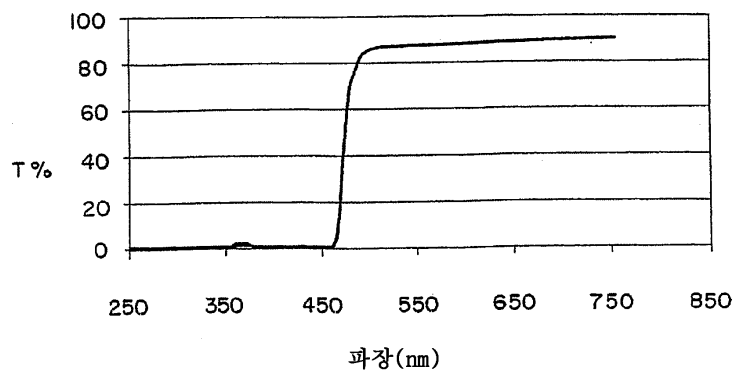
도면5



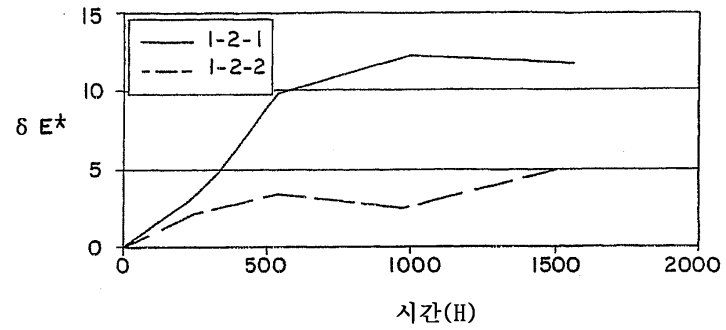
도면6



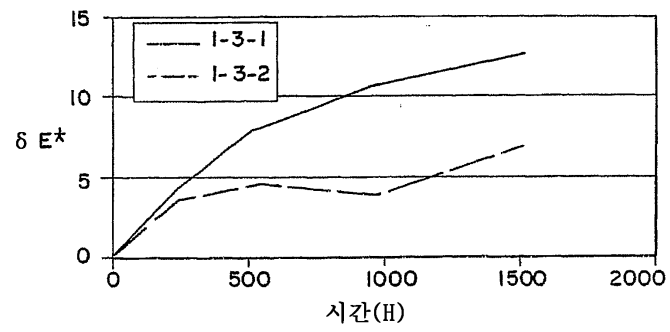
도면7



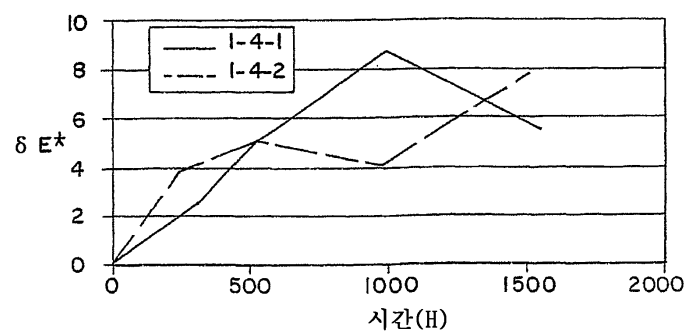
도면8



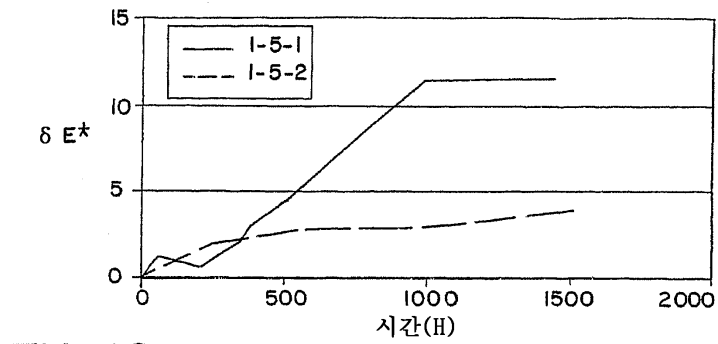
도면9



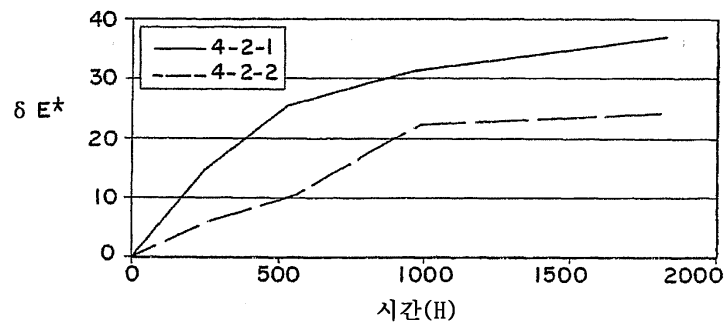
도면10



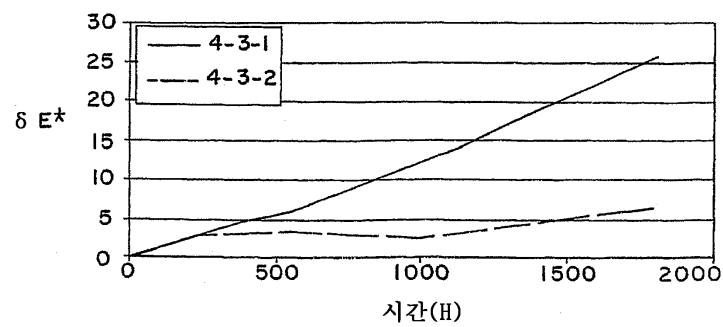
도면11



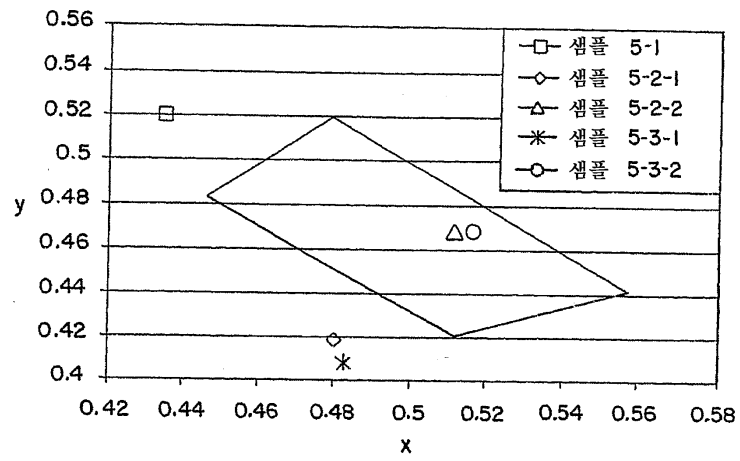
도면12



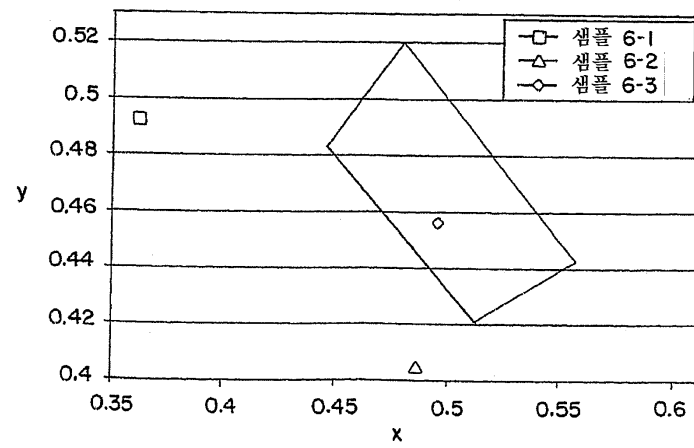
도면13



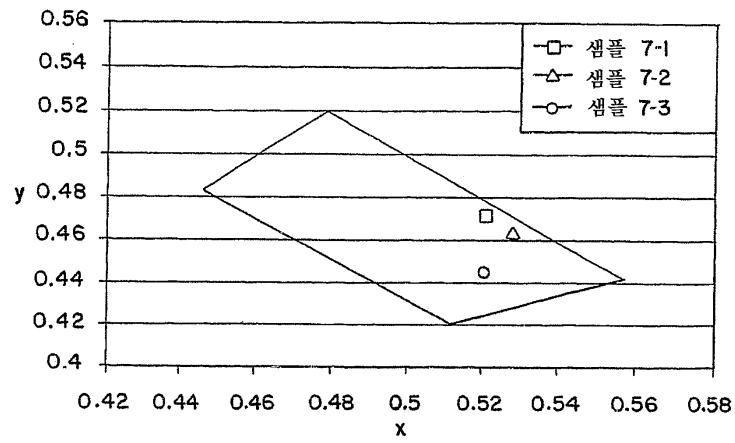
도면14



도면15



도면16



도면17

